ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

142. BAND, 6. HEFT

MIT 21 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben August 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

W. A. Roth und *C. Eymann*, Beiträge zur kalorimetrischen Methodik und der Frage der Allotropie an der Hand von Lösungswärmen des Kaliumnitrats und -Chlorits. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 29.)

Carl Wagner, Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionserscheinungen in Mehrstoffsystemen. (Eingegangen am 25. 7. 29.)

Tsunesaburo Asada und *Kurt Quasebarth*, Über die Entgoldung von Kathodenmetall bei der Glimmentladung. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 7. 29.)

A. Kapustinsky, Zur Frage der Struktur von Kristallhydraten. (Eingegangen am 25. 7. 29.)

E. H. Riesenfeld und *E. Wassmuth*, Der Einfluss indifferenter Gase auf den thermischen Ozonzerfall. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 7. 29.)

K. Silbereisen, Die Grenzflächenspannungen Wasser/Normal-Butylalkohol, Wasser/Isobutylalkohol und Glyzerin/Isobutylalkohol. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 7. 29.)

Robert Schnurmann, Die Grösse von Gasblasen in Flüssigkeiten. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 7. 29.)

Gerhard Eyber, Die photochemische Zersetzung des Eisenpentakarbonyls. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 29.)

S. Kyropoulos, Physikalische Eigenschaften und Konstitution der Mineralschmieröle. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 26. 7. 29.)

Theorie der Gasadsorption.

Von

A. Magnus.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 29.)

Problemstellung. Natürliche Dipole. Induzierte Dipole. Temperaturabhängigkeit der Adsorption. Die Zustandsgleichung der adsorbierten Phase. Die Druckabhängigkeit der Adsorptionswärme.

Schon vor etwa 3 Jahren[1]) wurde der Versuch unternommen, aus einfachen kinetischen Vorstellungen eine Theorie der Gasadsorption in ihren Grundzügen zu entwickeln. Die weitere experimentelle Bearbeitung des Problems hat gezeigt[2]), dass die damals geäusserten Anschauungen brauchbar sind und eine Weiterführung der Theorie in dem seinerzeit manchmal nur angedeuteten Sinne möglich ist. In der folgenden Abhandlung soll die Theorie, wie sie sich nach den neueren Untersuchungen darstellt, als Ganzes entwickelt und kritisch beleuchtet werden.

Will man ein so kompliziertes Problem, wie es die Adsorption offenbar ist, mit einiger Aussicht auf Erfolg zu klären versuchen, so muss man vor allen Dingen die Versuchsbedingungen so wählen, dass die Verhältnisse möglichst einfach und übersichtlich sind. Aus diesem Grunde wurde vorwiegend mit reinen Gasen gearbeitet und zunächst nur bei konstanter Temperatur mit sehr kleinen adsorbierten Mengen operiert. Dann wurden die Mengen gesteigert und die Temperaturen und schliesslich auch das Adsorbens gewechselt.

Die Wichtigkeit der Messungen im Gebiet kleinster adsorbierter Mengen erhellt daraus, dass hier nach allen Theorien besonders einfache Beziehungen zwischen dem Aussendruck und der adsorbierten Menge zu erwarten sind. Hat man dann durch eine Reihe derartiger Messungen den Anfang der Isothermen festgelegt, so ist die Prüfung der Frage möglich, welche Korrekturen erforderlich sind, um den weiteren Kurvenverlauf richtig darzustellen. Selbstverständlich müssen diese Korrekturen aus bestimmten physikalischen Vorstellungen ab-

---

[1]) A. Magnus, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **158**, 67. 1926. [2]) A. Magnus und R. Kieffer, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **179**, 215. 1929, sowie weitere demnächst erscheinende Arbeiten.

geleitet werden. Derartige Theorien sind nun recht zahlreich. Die bekannteste unter ihnen ist die LANGMUIRsche[1]), nach der das Adsorbens gewisse ausgezeichnete Stellen besitzen soll, an denen die Gasmolekeln festgehalten werden. Daneben erfreut sich heute die Dipoltheorie, die aus DEBYEschen Vorstellungen von LORENZ und LANDE[2]), JAQUET[3]) u. a. entwickelt wurde, auch einer grossen Beliebtheit. Es soll gezeigt werden, dass beide Theorien zu einer ähnlichen Form der Isothermen führen, dass aber speziell die Dipoltheorie eine von den Experimenten geforderte Erweiterung zwanglos zulässt. Zu diesem Zwecke muss die Dipoltheorie in der Form, wie sie benutzt werden soll, zunächst abgeleitet werden.

Natürliche Dipole.

Die Untersuchungen von DEBYE[4]) und seinen Mitarbeitern haben gezeigt, dass die Gasmolekeln in zwei Gruppen eingeteilt werden können, nämlich erstens in natürliche Dipole, das sind Molekeln mit unsymmetrischer Ladungsverteilung (H_2O, NH_3, SO_2 usw.), und zweitens in symmetrische Molekeln, zu denen alle einatomigen und alle aus zwei gleichen Hälften bestehenden Molekeln gehören (He, Ar, H_2, N_2, O_2, C_2H_6, C_2H_4, aber auch CH_4, CCl_4 usw.). Beide Sorten von Gasen werden, wenn man nur die Versuchsbedingungen passend wählt, von grossen Oberflächen in erheblichen Mengen adsorbiert, die natürlichen Dipole aber bei gleichen Versuchsbedingungen im allgemeinen viel stärker als die anderen Gase.

Wir wollen nun zunächst die Frage untersuchen, wie eine solche Adsorption zustande kommt. Für natürliche starre, d. h. während der Adsorption unveränderliche Dipole, ist die Antwort bereits von LORENZ und LANDÉ (loc. cit.) erteilt worden. Doch soll diese Theorie, da sie im folgenden weiter ausgebaut werden wird, mit einigen kleinen Änderungen hier noch einmal kurz entwickelt werden.

Wir nehmen an, dass das Adsorbens eine elektrisch leitende Oberfläche besitzt, eine Voraussetzung, die bei Kohle ohne weiteres erfüllt ist, aber auch bei anderen Substanzen gelten dürfte, soweit es sich um kleine Flächenbereiche handelt. Steht einer solchen Fläche eine Ladung gegenüber, so wird diese, wie LORD KELVIN abgeleitet hat,

---

[1]) I. LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361. 1918. [2]) R. LORENZ und A. LANDÉ, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **125**, 47. 1922. [3]) E. JAQUET, Fortschr. d. Chem., Phys. u. physikal. Chem. **18**, 1, Nr. 7. 1925. [4]) P. DEBYE, Physikal. Ztschr. **13**, 97. 1912.

von der Influenzladung auf dem Leiter genau so angezogen, als ob statt der leitenden Fläche spiegelbildlich hinter ihr eine virtuelle Ladung gleicher Grösse, aber entgegengesetzten Vorzeichens vorhanden wäre. Mit Hilfe dieser Methode der elektrischen Bilder kann man nun sehr leicht die Anziehung berechnen, welche die Doppelladung eines Dipols durch ein Adsorbens erfährt.

In Fig. 1 sei der Kreis der Durchschnitt durch ein kugelförmig gedachtes Wassermolekül. Die Punkte seien die in ihrer gegenseitigen Anordnung starr angenommenen Ionenkerne, der zentrale der Sauerstoffkern, die peripheren die Protonen des Wasserstoffs, deren Schwerpunkt das eine Ende des Dipols von der Länge l und der Ladung ε bezeichnet; sein anderes Ende liegt im Sauerstoffkern. Diesem Dipol gegenüber ist als Spiegelbild an der leitenden Fläche der virtuelle Dipol mit vertauschten Ladungen angegeben.

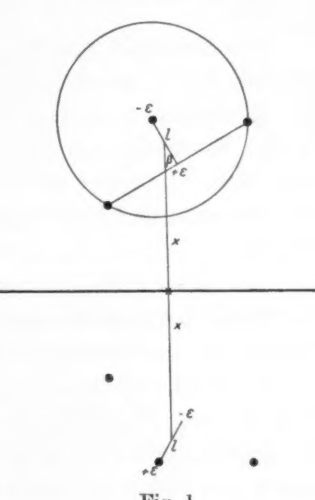


Fig. 1.

Ist der Mittelpunktabstand der zwei Dipole gleich $2x$ und ihr Winkel gegen die Verbindungslinie gleich β, so ist das Potential $\varphi = \sum \frac{\varepsilon^2}{r}$, wo r der Abstand der aufeinander wirkenden Ladungen ε ist. Die Wechselwirkung entgegengesetzter Ladungen (Anziehung) ist hier negativ, gleicher Ladungen (Abstossung) positiv zu zählen. Wir erhalten daher als Potential:

$$\varphi = -\frac{\varepsilon^2}{2x + l\cos\beta} - \frac{\varepsilon^2}{2x - l\cos\beta} + \frac{2\varepsilon^2}{\sqrt{4x^2 + l^2\sin^2\beta}}. \tag{1}$$

Macht man die Brüche gleichnamig, so folgt:

$$\varphi = \varepsilon^2 \frac{-4x\sqrt{4x^2 + l^2\sin^2\beta} + 8x^2 - 2l^2\cos^2\beta}{(4x^2 - l^2\cos^2\beta)\sqrt{4x^2 + l^2\sin^2\beta}}. \tag{2}$$

Das erste Glied im Zähler lässt sich durch Reihenentwicklung der Wurzel umformen in:

$$-4x\sqrt{4x^2 + l^2\sin^2\beta} = -8x^2\sqrt{1 + \frac{l^2\sin^2\beta}{4x^2}} \sim -8x^2 - l^2\sin^2\beta,$$

wobei zu berücksichtigen ist, dass $l \ll x$ ist, höhere Glieder der Reihenentwicklung also vernachlässigt werden können. Vernachlässigt man endlich im Nenner die Glieder mit l^2 überhaupt gegenüber $4x^2$, so wird:

$$\varphi = -\frac{\varepsilon^2 l^2 (\sin^2\beta + 2\cos^2\beta)}{8x^3} = -\frac{\varepsilon^2 l^2 (1 + \cos^2\beta)}{8x^3}. \tag{3}$$

Das Potential nimmt also vom Aussenraum her, wo es für $x = \infty$ Null ist, mit Annäherung an die Fläche zu negativ wachsenden Werten ab. Infolgedessen nimmt die Zahl der Molekeln in einer Schicht, das ist die Konzentration $c_{x(\beta)}$ des Gases, nach der Fläche hin zu, und zwar wird sie, wenn $c_{\infty(\beta)}$ die Konzentration in sehr grosser Entfernung (im Aussenraum) bezeichnet, nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Gesetz

$$c_{x(\beta)} = c_{\infty(\beta)} e^{-\frac{\varphi}{kT}}. \tag{4}$$

Unter k ist die BOLTZMANNsche Konstante, unter T die absolute Temperatur zu verstehen.

In Gleichung (4) ist c nicht nur eine Funktion der Entfernung x, sondern, wie durch den zweiten Index (β) angedeutet wurde, auch des Neigungswinkels β gegen die Ebene. Will man die Gesamtkonzentration sämtlicher Molekeln in einer Schicht erhalten, so hat man über alle Stellungen im Raum, welche der Dipol annehmen kann, zu integrieren. Das gibt:

$$c = c_\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{\frac{\varepsilon^2 l^2}{8x^3 kT}(1 + \cos^2\beta)} \sin\beta \, d\beta. \tag{5}$$

Setzt man $\sin\beta \, d\beta = -d\cos\beta$ und ändert die Grenzen entsprechend, so wird:

$$c = c_\infty \int_0^1 e^{\frac{\varepsilon^2 l^2}{8x^3 kT}(1 + \cos^2\beta)} \, d\cos\beta. \tag{6}$$

Bezeichnet man darin $\frac{\varepsilon^2 l^2}{8x^3 kT}$ mit y, so erhält man

$$c = c_\infty \int_0^1 e^{y(1 + \cos^2\beta)} d\cos\beta = c_\infty \frac{e^y}{\sqrt{y}} \int_0^{\sqrt{y}} \frac{e^u}{2\sqrt{u}} du, \tag{7}$$

weil

$$e^{y + y\cos^2\beta} = e^y \, e^{(\sqrt{y}\cos\beta)^2} = e^y \, e^u$$

gesetzt werden kann, und deshalb

$$d\cos\beta = \frac{1}{\sqrt{y}} d(\sqrt{y}\cos\beta) = \frac{1}{\sqrt{y}} d\sqrt{u} = \frac{1}{\sqrt{y}} \frac{du}{2\sqrt{u}}$$

zu setzen ist, wodurch die obere Grenze des Integrals für $\cos\beta = 1$ zu $\sqrt{y}$ wird.

Zur Auswertung des Integrals berechnen wir zunächst seinen Wert an der unteren Grenze $u = 0$, indem wir e^u in eine Reihe entwickeln und gliedweise integrieren.

$$\left.\begin{aligned}\int\limits_0^{\sqrt{y}} \frac{e^u\,du}{2\sqrt{u}} &= \int\limits_0^{\sqrt{y}} \left(\frac{1}{2\sqrt{u}} + \frac{\sqrt{u}}{2} + \frac{\sqrt{u^3}}{2\cdot 2!} + \frac{\sqrt{u^5}}{2\cdot 3!} + \cdots\right) du \\ &= \left[\sqrt{u} + \frac{\sqrt{u^3}}{3} + \frac{\sqrt{u^5}}{5\cdot 2!} + \frac{\sqrt{u^7}}{7\cdot 3!} + \cdots\right]_0^{\sqrt{y}}.\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Der Wert dieser Reihe verschwindet an der unteren Grenze $u = 0$. Um den Integralwert an der oberen Grenze $\sqrt{y} \gg 1$ zu approximieren, könnten wir dieselbe Reihe verwenden. Wir wollen aber zur Vereinfachung der Rechnung etwas anders verfahren. Wir bilden durch fortgesetzte partielle Integration folgende Reihe:

$$\int\limits_0^{\sqrt{y}} \frac{e^u}{2\sqrt{u}}\,du = \frac{e^y}{2\sqrt{y}} + \frac{e^y}{4\sqrt{y^3}} + \frac{3}{8}\,\frac{e^y}{\sqrt{y^5}} + \frac{15}{16}\int\limits_0^{\sqrt{y}} \frac{e^u}{\sqrt{u^7}}\,du. \tag{9}$$

Die Glieder dieser Reihe nehmen für sehr grosse obere Grenze $\sqrt{y}$ so schnell ab, dass man sich auf das erste Glied beschränken kann. Man erhält daher

$$c = c_\infty \frac{e^y}{\sqrt{y}}\,\frac{e^y}{2\sqrt{y}} = c_\infty \frac{e^{2y}}{2y}. \tag{10}$$

Darin ist $y = \frac{a}{x^\mu}$ bei gegebener Temperatur eine reine Funktion der Entfernung x des Dipols von der adsorbierenden Fläche, wenn man die konstanten Grössen $\frac{\varepsilon^2 l^2}{8kT}$ in eine Konstante a zusammenfasst und den Exponenten von x, den wir hier speziell gleich 3 gefunden hatten, allgemein mit μ bezeichnet.

Zur Berechnung der adsorbierten Menge A müssen wir berücksichtigen, dass in jeder Schicht der Überschuss der Konzentration c über die bei gleichmässiger Verteilung bestehende Konzentration c_∞ als adsorbiert zu gelten hat. Bezeichnet man die gesamte adsorbierende Fläche mit O, so ist die adsorbierte Menge in einer Schicht von der Dicke dx gleich $O(c - c_\infty)dx$ und die gesamte adsorbierte Menge

$$A = O\int\limits_{x_0}^{\infty}(c - c_\infty)\,dx; \tag{11}$$

x_0 ist die Minimalentfernung, bis zu der sich die den Molekeln nach Fig. 1 eingelagerten Dipole der leitenden Fläche sollen nähern können. Ersetzt man c durch seinen Wert nach Gleichung (10), so wird:

$$A = O c_x \int_{x_0}^{x} \left(\frac{e^{2y}}{2y} - 1 \right) dx \tag{12}$$

mit $y = \frac{a}{x^\mu}$. Folglich wird $dx = -a^{\frac{1}{\mu}} y^{-\frac{1}{\mu}-1} dy$. Nach Änderung der Integrationsgrenzen von $y_0 = \frac{a}{x_0^\mu}$ bis Null findet man

$$A = -\frac{O c_x a^{\frac{1}{\mu}}}{\mu} \int_{y_0}^{0} \left(\frac{e^{2y}}{2y} - 1 \right) y^{-\frac{1}{\mu}-1} dy \tag{13}$$

oder

$$A = \frac{O c_x a^{\frac{1}{\mu}}}{\mu} \int_{0}^{y_0} \left(\frac{e^{2y}}{2y} - 1 \right) y^{-\frac{1}{\mu}-1} dy. \tag{14}$$

Zur Auswertung des Integrals entwickeln wir e^{2y} in eine Reihe:

$$\int_0^{y_0} \left(\frac{e^{2y}}{2y} - 1 \right) y^{-\frac{1}{\mu}-1} dy = \int_0^{y_0} \left(\frac{1}{2y} + \frac{2y}{2!} + \frac{4y^2}{3!} + \frac{8y^3}{4!} + \cdots \right) y^{-\frac{1}{\mu}-1} dy. \tag{15}$$

Hierin dürfen wir das erste Glied nicht berücksichtigen, weil $\frac{e^{2y}}{2y}$ als Näherung für eine Funktion gesetzt worden war, die für $y = 0$ verschwindet. Alle Glieder, die diese Eigenschaft nicht besitzen, sind daher unrichtig. Da ihr Beitrag zum Integral sowieso nicht in Betracht kommt, schadet die Vernachlässigung nichts. Wir schreiben also:

$$\left.\begin{aligned} \int_0^{y_0} \left(\frac{e^{2y}}{2y} - 1 \right) y^{-\frac{1}{\mu}-1} dy &= \int_0^{y_0} \left(\frac{2y^{-\frac{1}{\mu}}}{2!} + \frac{4y^{1-\frac{1}{\mu}}}{3!} + \frac{8y^{2-\frac{1}{\mu}}}{4!} + \cdots \right) dy \\ &= \frac{2y_0^{1-\frac{1}{\mu}}}{2!\left(1-\frac{1}{\mu}\right)} + \frac{4y_0^{2-\frac{1}{\mu}}}{3!\left(2-\frac{1}{\mu}\right)} + \frac{8y_0^{3-\frac{1}{\mu}}}{4!\left(3-\frac{1}{\mu}\right)} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wir scheiden $y_0^{-\frac{1}{\mu}}$ aus und setzen $2y_0 = z_0$. Ausserdem ersetzen wir $n - 1 - \frac{1}{\mu}$ durch $n + 1$, also $n!\left(n - 1 - \frac{1}{\mu}\right)$ durch $(n+1)!$ Der

hierdurch verursachte Fehler wird bei den Gliedern mit grossen n, die für $y_0 \gg 1$ hauptsächlich in Betracht kommen, sehr klein. Daher wird:

$$\left.\begin{aligned} \int_0^{y_0} \left(\frac{e^{2y}}{2y} - 1\right) y^{-\frac{1}{\mu}-1} dy &= y_0^{-\frac{1}{\mu}} \left(\frac{z_0}{3!} + \frac{z_0^2}{4!} + \frac{z_0^3}{5!} + \cdots\right) \\ &= \frac{y_0^{-\frac{1}{\mu}}}{z_0^2} \left(\frac{z_0^3}{3!} + \frac{z_0^4}{4!} + \frac{z_0^5}{5!} + \cdots\right) \\ &= \frac{y_0^{-\frac{1}{\mu}}}{z_0^2} e^{z_0} = \frac{y_0^{-\frac{1}{\mu}}}{(2y_0)^2} e^{2y_0}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Hieraus folgt endlich

$$A = \frac{O c_\infty a^{\frac{1}{\mu}} y_0^{-\frac{1}{\mu}}}{\mu} \frac{e^{2y_0}}{(2y_0)^2} = \frac{O c_\infty x_0}{\mu} \frac{e^{2y_0}}{(2y_0)^2}, \tag{18}$$

weil $y_0 = \frac{a}{x_0^\mu}$, also $y_0^{-\frac{1}{\mu}} = \frac{x_0}{a^{\frac{1}{\mu}}}$ gesetzt werden kann. Schreibt man schliesslich noch

$$2y_0 = \frac{\varepsilon^2 l^2}{4 x_0^\mu k T} = \frac{C}{T} \text{ mit } C = \frac{\varepsilon^2 l^2}{4 x_0^\mu k}, \tag{19}$$

so wird:

$$A = \frac{O c_\infty x_0}{\mu} \frac{e^{\frac{C}{T}}}{\left(\frac{C}{T}\right)^2}. \tag{20}$$

Führt man dann den Druck p des Gases im Aussenraum ein durch $p = c_\infty RT$, so wird:

$$\frac{A}{p} = \frac{O x_0}{\mu C R} \frac{e^{\frac{C}{T}}}{\frac{C}{T}}. \tag{21}$$

Da für gegebene Temperatur T alle Faktoren der rechten Seite konstante Grössen sind, folgt das wichtige Gesetz:

$$\left(\frac{A}{p}\right)_{T=\text{const}} = \text{const.} \tag{22}$$

Die durch dieses Gesetz ausgedrückte Proportionalität zwischen dem Aussendruck p und der adsorbierten Menge A ist ein Analogon zum Henryschen Lösungsgesetz für Gase. Wir wollen im folgenden, um einen kurzen, klar präzisierten Ausdruck für das Proportionalitätsgesetz zur Verfügung zu haben, den Namen „Henrysches Gesetz“

im übertragenen Sinne auch bei den Adsorptionserscheinungen verwenden, wenn auch HENRY selber sich mit der Adsorption nie befasst hat.

Bei der Ableitung obiger Formeln war stillschweigend angenommen worden, dass die adsorbierten Molekeln einander in keiner Weise behindern oder beeinflussen, was nur bei mässigen Konzentrationen in der adsorbierten Phase vorausgesetzt werden darf. Bei den Gasen, die, wie Ammoniak oder Schwefeldioxyd, natürliche starke Dipole sind, haben sich diese Bedingungen bisher nicht realisieren lassen, weil alle derartigen Gase so stark adsorbiert werden, dass der Druck im Aussenraum mit den gebräuchlichen Manometern nicht mehr zuverlässig messbar war, wenn die Konzentration in der adsorbierten Phase so klein wurde, dass das HENRYsche Gesetz erwartet werden konnte. Eine Temperaturerhöhung, welche die adsorbierte Menge vermindert, ruft dagegen im allgemeinen störende Nebenerscheinungen (chemische Reaktionen und dergleichen) hervor, so dass auch dieser Weg nicht zum Ziele führte. Diese Frage bedarf daher noch der experimentellen Klärung.

Dagegen wurde das HENRYsche Gesetz häufig bei solchen Gasen gefunden, die bestimmt oder, wie das Kohlendioxyd, wahrscheinlich keine natürlichen Dipole sind. Wir wollen nun versuchen, die Adsorptionstheorie auf derartige Gase zu erweitern.

Induzierte Dipole.

In der eingangs erwähnten Publikation (loc. cit.) wurde bereits angedeutet, in welcher Weise man zu rechnen hat, wenn man das Kohlendioxyd als gestrecktes, aber leicht deformierbares Molekül mit starren Ionen ansieht. Diese Vorstellung ist zwar so wohl nicht zutreffend; es ist aber eine bekannte, häufig nicht genügend gewürdigte Tatsache, dass man mit solchen zum Rechnen geeigneten Bildern auch dann gewöhnlich ziemlich richtige Resultate erhält, wenn sie den wirklichen Verhältnissen auch nur ganz angenähert entsprechen. Hier kommt es nun darauf an, die Deformation des Moleküls durch das elektrische Feld an der adsorbierenden Schicht zu ermitteln. Wollte man die Deformation in die durch die chemischen Bindungskräfte schon deformierten Atomionen des Moleküls verlegen, so könnte man überhaupt nicht rechnen. Man denkt sich daher die wirklichen Moleküle durch solche mit starren Ionen ersetzt und sieht zu, welche Resultate man erhält.

Zunächst können wir schliessen, dass ein solches Molekül nur senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne deformierbar ist, dass also das Kohlenstoffion aus dieser Verbindungslinie herauszutreten und einen Dipol zu bilden vermag. Es ist einleuchtend, dass auch bei zweiatomigen Elementen oder ihnen ähnlichen Gasen, wie Äthan oder Äthylen, in jeder Richtung senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne eher eine Deformation zu erwarten ist als in der Verbindungsrichtung selber, in der die starken chemischen Bindungskräfte schon eine erhebliche, nur noch schwer beeinflussbare Deformation hervorgerufen haben. Anders werden sich dagegen einatomige und die ihnen ähnlichen raumsymmetrischen Molekeln, wie Methan, verhalten, in denen jede Richtung ziemlich gleichwertig sein dürfte. Von diesen soll daher zunächst noch abgesehen werden.

Indem wir also das Kohlendioxydmolekül mit starren Ionen als ein zum Rechnen geeignetes Muster gestreckter Molekeln ansehen wollen, denken wir uns ein solches Molekül gegenüber einer leitenden Fläche zunächst parallel zu ihr gelegt und fragen nach der Deformation, die es durch das elektrische Feld erleidet. Das Molekül wird in sich im Gleichgewicht sein, wenn die Kraft, welche die Ladung 2ε (ε ist die doppelte Elementarladung) zur Fläche hinzieht (Fig. 2), gleich der rücktreibenden Kraft ist. Bezeichnet man also wieder den Abstand der Dipolmitte von der Fläche mit x, die Dipollänge mit l und den Abstand entgegengesetzter Ladungen im nichtdeformierten Molekül mit s, so ist die nach der Fläche ziehende Kraft auf 2ε

Fig. 2.

$$K_1 = \frac{4\varepsilon^2}{(2x - l)^2}.$$

Die rücktreibende Kraft ist dagegen

$$K_2 = \frac{4\varepsilon^2 l}{(s^2 + l^2)^{3/2}} + \frac{4\varepsilon^2 \cdot 2x}{4x^2 + s^2)^{3/2}}.$$

Gleichgewicht herrscht, wenn $K_1 = K_2$ ist oder

$$\frac{1}{(2x - l)^2} = \frac{l}{(s^2 + l^2)^{3/2}} + \frac{2x}{(4x^2 + s^2)^{3/2}}. \tag{23}$$

Hierin ist s konstant, aber l eine Funktion des Abstands x. Wählt man s als Längeneinheit und setzt $x = ns$, so folgt nach Multiplikation der Gleichung mit l^2 und einfacher Umformung

$$\frac{1}{\left(2n\frac{s}{l}-1\right)^2} = \frac{1}{\left(\frac{s^2}{l^2}+1\right)^{3/2}} + \frac{2n}{\frac{s^2}{l^2}(4n^2+1)^{3/2}}. \tag{24}$$

Diese ziemlich komplizierte Gleichung zwischen n und $\frac{s}{l}$ als Variabeln sieht recht unbequem aus. Sie lässt sich aber für $n > 1$, also für $x > s$, mit auffallend grosser Genauigkeit (mindestens 0·1%) ersetzen durch die sehr einfache Beziehung

$$\frac{s}{l} = \frac{32}{3} n^4. \tag{25}$$

Setzt man für n wieder $\frac{x}{s}$ ein, so wird endlich

$$l = \frac{3}{32} \frac{s^5}{x^4}. \tag{26}$$

Die Länge l des Dipols ist also der vierten Potenz seines Abstands x von der Fläche umgekehrt proportional.

Bei der Ableitung war bisher parallele Orientierung aller Dipole senkrecht zur Fläche vorausgesetzt worden. Da die den Dipol erzeugende Kraft bei einer Drehung gestreckter Molekeln in die Stellung der Molekülachse senkrecht zur Ebene auf Null abnehmen soll, wird bei einer Drehung eine zu $\cos\beta$ proportionale Abnahme der Dipollänge eintreten, wenn mit β wieder der Neigungswinkel des Dipols gegen die Normale auf der Ebene bezeichnet wird. Daher wird allgemein:

$$l = \frac{3}{32} \frac{s^5 \cos\beta}{x^4} = \frac{\gamma}{x^4} \cos\beta \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{3}{32} s^5. \tag{27}$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung (3) ein, so erhalten wir:

$$\varphi = -\frac{\varepsilon^2 \gamma^2 \cos^2\beta\,(1+\cos^2\beta)}{8x^{11}}. \tag{28}$$

Um wieder die Konzentration c für den Abstand x zu finden, müssen wir berücksichtigen, dass in diesem Falle die Orientierung des Dipols senkrecht zur Fläche verhältnismässig häufiger vorkommt als bei starren Dipolen, weil eine Drehung des Moleküls um seine Achse im Gegensatz zu dem zuerst behandelten Fall an der Dipolstellung nichts ändert. Es ist leicht einzusehen, dass die Häufigkeit einer Dipol-

stellung für ein Intervall zwischen β und $\beta + d\beta$ proportional ist zu $\cos\beta d\beta$. Wir erhalten daher in diesem Falle:

$$c = c_\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{\varphi}{kT}} \cos\beta\, d\beta = c_\infty \int_0^1 e^{-\frac{\varphi}{kT}} d\sin\beta. \tag{29}$$

Führt man für φ seinen Wert nach Gleichung (28) ein, indem man $\cos^2\beta$ durch $1 - \sin^2\beta$ ersetzt, so wird mit $y = \frac{\varepsilon^2\gamma^2}{8x^{11}kT} = \frac{a}{x^\mu}$

$$c = c_\infty \int_0^1 e^{y(2 - 3\sin^2\beta + \sin^4\beta)} d\sin\beta = c_\infty e^{2y} \int_0^1 e^{-3y\sin^2\beta + y\sin^4\beta} d\sin\beta. \tag{30}$$

Setzt man weiter $\sqrt{3y}\sin\beta = u$, also $d\sin\beta = \frac{du}{\sqrt{3y}}$, so ist

$$c = c_\infty \frac{e^{2y}}{\sqrt{3y}} \int_0^{\sqrt{3y}} e^{-u^2 + \frac{u^4}{9y}} du. \tag{31}$$

Bei der späteren Integration über y kommen nur große Werte von y in Betracht. Ausserdem ist in dem Gebiet für kleine Werte von u, in dem der Beitrag zum Integral hauptsächlich in Frage kommt, $\sin^4\beta \ll \sin^2\beta$. Daher kann man setzen:

$$\int_0^{\sqrt{3y}} e^{-u^2 + \frac{u^4}{9y}} du \sim \int_0^\infty e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \tag{32}$$

also

$$c = c_\infty \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{e^{2y}}{\sqrt{3y}} = c_\infty \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{e^{2y}}{\sqrt{2y}}. \tag{33}$$

Auch die weitere Integration lässt sich ebenso wie im ersten Falle durchführen, wenn man setzt:

$$\begin{aligned} A &= O \int_{x_0}^\infty (c - c_\infty)\, dx = O c_\infty \int_{x_0}^\infty \left(\sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{e^{2y}}{\sqrt{2y}} - 1\right) dx \\ &= \frac{O c_\infty a^{\frac{1}{\mu}}}{\mu} \int_0^{y_0} \left(\sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{e^{2y}}{\sqrt{2y}} - 1\right) y^{-\frac{1}{\mu} - 1} dy. \end{aligned} \tag{34}$$

Man entwickelt wieder e^{2y} in eine Reihe und erhält unter Vernachlässigung der ersten, verhältnismässig kleinen Glieder:

$$\left.\begin{aligned}
\int\limits_0^{y_0}\left(\sqrt{\frac{\pi}{6}}\,\frac{e^{2y}}{\sqrt{2y}}-1\right)y^{-\frac{1}{\mu}-1}\,dy &= 2^{\frac{1}{\mu}}\sqrt{\frac{\pi}{6}}\int\limits_0^{y_0}\left(\frac{(2y)^{-\frac{1}{2}-\frac{1}{\mu}}}{1!}\right.\\
&\qquad\left.+\frac{(2y)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{\mu}}}{2!}+\cdots\right)d(2y)\\
&= 2^{\frac{1}{\mu}}\sqrt{\frac{\pi}{6}}\left(\frac{(2y_0)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{\mu}}}{1!\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{\mu}\right)}+\frac{(2y_0)^{\frac{3}{2}-\frac{1}{\mu}}}{2!\left(\frac{3}{2}-\frac{1}{\mu}\right)}\right.\\
&\qquad\left.+\frac{(2y_0)^{\frac{5}{2}-\frac{1}{\mu}}}{3!\left(\frac{5}{2}-\frac{1}{\mu}\right)}+\cdots\right)\\
&= 2^{\frac{1}{\mu}}\sqrt{\frac{\pi}{6}}\,(2y_0)^{-\frac{3}{2}-\frac{1}{\mu}}\left(\frac{(2y_0)^2}{1!\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{\mu}\right)}+\frac{(2y_0)^3}{2!\left(\frac{3}{2}-\frac{1}{\mu}\right)}\right.\\
&\qquad\left.+\frac{(2y_0)^4}{3!\left(\frac{5}{2}-\frac{1}{\mu}\right)}+\cdots\right)\\
&= \sqrt{\frac{\pi}{6}}\,\frac{e^{2y_0}}{(2y_0)^{3/2}}\,y_0^{-\frac{1}{\mu}}.
\end{aligned}\right\}\tag{35}$$

$$c=\sqrt{\frac{\pi}{6}}\,\frac{O c_\infty x_0}{\mu}\,\frac{e^{2y_0}}{(2y_0)^{3/2}}=\sqrt{\frac{\pi}{6}}\,\frac{O c_\infty x_0}{\mu}\,\frac{e^{\frac{C}{T}}}{\left(\frac{C}{T}\right)^{3/2}}.\tag{36}$$

$$\frac{A}{p}=\sqrt{\frac{\pi}{6}}\,\frac{O x_0}{\mu R C}\,\frac{e^{\frac{C}{T}}}{\sqrt{\frac{C}{T}}}.\tag{37}$$

Von dieser Formel, die wir speziell für die gestreckten Kohlendioxydmolekeln abgeleitet haben, werden wir im folgenden Gebrauch machen. Zuvor soll aber noch der Vollständigkeit wegen die Adsorptionsgleichung für raumsymmetrische Molekeln gleichfalls ganz kurz besprochen werden. Hier gibt es keine ausgezeichnete Richtung; daher fällt die Integration über β fort und man findet:

$$c=\frac{O c_\infty}{\mu}\int\limits_0^{y_0}(e^y-1)\,y^{-\frac{1}{\mu}-1}\,dy.\tag{38}$$

Wie EUCKEN[1]) schon gezeigt hat, erhält man:

$$c = \frac{O c_\infty x_0}{\mu} \frac{e^{y_0}}{y_0} = \frac{O c_\infty x_0}{\mu} \frac{e^{\frac{C}{T}}}{\frac{C}{T}}. \tag{39}$$

$$\frac{A}{p} = \frac{O x_0}{\mu R C} e^{\frac{C}{T}}, \tag{40}$$

wo aber C nur einen halb so grossen Wert hat wie vorher. Alle drei Formeln [(21), (37) und (40)] unterscheiden sich übrigens, was die praktische Rechnung anlangt, so wenig voneinander, dass sich aus den Versuchen nicht entscheiden lässt, welche man anzuwenden hat.

Temperaturabhängigkeit der Adsorption.

Die Anwendbarkeit der bisher abgeleiteten Formeln beschränkt sich, wie schon erwähnt wurde, auf das Gebiet des HENRYschen Gesetzes, in dem sie exakt gelten sollen. Man kann daher mit ihrer Hilfe auch die Adsorptionswärme Q für dieses Gebiet berechnen, indem man nach CLAUSIUS-CLAPEYRON setzt:

$$Q = R T^2 \frac{d \ln \frac{p}{A}}{d T} \tag{41}$$

oder integriert für ein kleines Temperaturintervall:

$$Q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1 \cdot A_2}{p_2 \cdot A_1}. \tag{42}$$

Man erhält so in den drei oben behandelten Fällen der Reihe nach:

$$\left.\begin{aligned} Q &= RC - RT \\ Q &= RC - \frac{1}{2} RT \\ Q &= RC. \end{aligned}\right| \tag{43}$$

Die Temperaturabhängigkeit von Q sollte hiernach, C als temperaturunabhängig vorausgesetzt, sehr gering sein, sie ist aber in Wirklichkeit recht beträchtlich. Die Ursache dafür geht bereits aus der eingangs erwähnten Publikation hervor, in der nur ein Punkt einer kleinen Richtigstellung bedarf. Nimmt man nämlich die Grösse C (von der Dimension einer Temperatur) $C = \frac{\varepsilon^2 l^2}{4 x_0'' k}$ bei der Berechnung der Adsorptionswärme als konstant an, so setzt man voraus, dass x_0,

[1]) A. EUCKEN, Vrhdlg. Physikal. Ges. **16**, 351. 1914.

wie man zunächst denken möchte, einen unveränderlichen Wert besitzt, der dem Minimalabstand der Dipolmitte von der leitenden Fläche, also etwa dem Molekülradius, entspricht. Nun lässt sich aber kaum bezweifeln, dass die adsorbierten Molekeln nicht in Ruhe sind, sondern eine mit der Temperatur wachsende schwingungsartige Bewegung senkrecht zur Fläche ausführen werden, deren mittlere Energie gleich $\frac{1}{2} k T$ zu setzen ist. Bei der Adsorption wird daher ein Molekül nur so lange Wärme produzieren unter Verlust an potentieller Energie, bis es die Stelle erreicht, an der seine kinetische Energie während der Schwingung gerade gleich $\frac{1}{2} k T$ ist; denn während der weiteren Annäherung an die Fläche bis zum Anprall verwandelt sich potentielle Energie nur noch in kinetische und nicht in Wärme, weil nur dann ein rhythmischer Austausch zwischen potentieller und kinetischer Energie in Schwingungsform möglich ist.

Das Resultat dieser Betrachtung ist der Schluss, dass x_0 den Abstand der Moleküle bezeichnet, in dem ihre kinetische Energie während der Schwingung durchschnittlich $\frac{1}{2} k T$ ist. x_0 nimmt also mit steigender Temperatur zu. Wir wollen daher im folgenden den Buchstaben ξ dafür einführen und unter x_0 weiter den Minimalabstand verstehen, bis zu dem die Dipolmitte eines Moleküls sich überhaupt nähern kann. Ausser am absoluten Nullpunkt, wo $\delta = 0$ wird, ist also immer $\xi = x_0 + \delta > x_0$.

Nach diesen mehr qualitativen Betrachtungen wollen wir zu quantitativen Berechnungen übergehen. Ein quantenmässiger Ansatz, der hierbei streng genommen erforderlich wäre, würde nun allerdings die Rechnung so komplizieren, dass sie kaum durchführbar wäre. Infolgedessen soll darauf verzichtet und klassisch gerechnet werden. Dies ist um so eher statthaft, als es sich wegen der gegenüber der Sublimationswärme von Metallen (z. B. Blei) nur kleinen Adsorptionswärme um verhältnismässig schwache Bindungskräfte, also relativ langsame Schwingungen handelt, deren quantenmässiger Energieabfall sich auf das Gebiet tiefster Temperatur beschränken dürfte.

Wir denken uns also ein Molekül herausgegriffen, das bei der Temperatur T Schwingungen senkrecht zur Fläche ausführt, und zwar gerade ein solches, dessen Schwingungsenergie $\frac{1}{2} k T = \frac{1}{2} m v_T^2$ be-

trägt, wenn man unter v_T^2 das der Temperatur T entsprechende mittlere Geschwindigkeitsquadrat der frei beweglichen Gasmolekeln versteht. Der Charakter dieser Schwingungsbewegung in der x-Richtung ist gekennzeichnet durch die aus Gleichung (3) abgeleitete Bewegungsgleichung:

$$-m\frac{d^2x}{dt^2}=\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{3\,\varepsilon^2 l^2}{16\,x^4}f(\beta). \tag{44}$$

Darin ist $f(\beta)$ die durch eine Neigung des Dipols gegen die Normale bedingte Funktion von β, also z. B. $(1+\cos^2\beta)$ oder $(\cos^2\beta + \cos^4\beta)$. Wegen der starken Richtkräfte im Adsorptionsfeld kommen die Abweichungen von der Vertikalen nur wenig in Betracht, so dass man die genannten Funktionen für natürliche und in gestreckten Molekülen induzierte Dipole durch den Faktor 2 ersetzen kann. Für raumsymmetrische Moleküle dagegen ist der Faktor gleich 1.

Weiter müssen wir berücksichtigen, dass die Dipollänge veränderlicher Dipole — und das sind wohl auch die natürlichen, deren Moment im Adsorptionsfeld nicht unbeträchtlich vergrössert werden dürfte — keine Konstante ist. Wir werden daher allgemein setzen können $l^2=\frac{\gamma^2}{x^{\mu-3}}$, wo γ für Moleküle von der Art des Kohlendioxyds den durch Gleichung (27) bestimmten Wert besitzt und $\mu=11$ ist. Daher wird für $f(\beta)=2$

$$-m\frac{d^2x}{dt^2}=\frac{3\,\varepsilon^2\gamma^2}{8\,x^{\mu+1}}. \tag{45}$$

Die Integration ergibt:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2=v^2=\frac{3\,\varepsilon^2\gamma^2}{4\,m\,\mu\,x^{\mu}}+\text{const.} \tag{46}$$

Bezeichnet man nun mit x_m die Höchstlage, welche die Dipolmitte bei ihren Schwingungen erreicht, also den Umkehrpunkt, an dem $v=0$ wird, so ist:

$$O=\frac{3\,\varepsilon^2\gamma^2}{4\,m\,\mu\,x_m^{\mu}}+\text{const,} \tag{47}$$

also: $$v^2=\left(\frac{dx}{dt}\right)^2=\frac{3\,\varepsilon^2\gamma^2}{4\,m\,\mu}\left(\frac{1}{x^{\mu}}-\frac{1}{x_m^{\mu}}\right)=\frac{3\,\varepsilon^2\gamma^2}{4\,m\,\mu\,x^{\mu}}\left(1-\left(\frac{x}{x_m}\right)^{\mu}\right). \tag{48}$$

Nennt man weiter den jeweiligen Abstand der Dipolmitte vom höchsten Bahnpunkt $\eta=x_m-x$ und entwickelt $\left(\frac{x}{x_m}\right)^{\mu}$ in eine Reihe, die man unter der Annahme, dass η stets klein gegen x sein soll, nach dem ersten Glied abbricht, so erhält man

$$\left(\frac{x}{x_m}\right)^{\mu}=\left(1-\frac{\eta}{x_m}\right)^{\mu}\sim 1-\mu\frac{\eta}{x_m}. \tag{49}$$

Dann wird aus Gleichung (48):

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 = \frac{3\varepsilon^2\gamma^2}{4 m x^n x_m}\,\eta. \tag{50}$$

Indem man wieder η klein gegen x ansieht, kann man nun auch $x_m = x = x_0$ setzen, also

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 = \frac{3\varepsilon^2\gamma^2}{4 m x_0^{n+1}}\,\eta. \tag{51}$$

Die Integration dieser Gleichung gibt:

$$\eta = \frac{1}{4}\,c\,t^2 + \text{const}, \tag{52}$$

wenn man zur Abkürzung schreibt:

$$c = \frac{3\varepsilon^2\gamma^2}{4 m x_0^{n+1}}. \tag{53}$$

Wir bestimmen, dass für $t = 0$ auch $\eta = 0$ wird, wodurch die Integrationskonstante von Gleichung (52) verschwindet. Dann ist die halbe Schwingungsdauer τ dadurch gegeben, dass $\eta = \eta_m = x_m - x_0$ für $t = \tau$ wird, also

$$\tau = 2\sqrt{\frac{\eta_m}{c}}. \tag{54}$$

Zur Ermittlung des mittleren Geschwindigkeitsquadrats v_T^2 haben wir zu bilden:

$$v_T^2 = \frac{1}{\tau}\int\limits_0^\tau \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 dt = \frac{1}{\tau}\int\limits_0^\tau c\eta\,dt = \frac{c^2}{4\tau}\int\limits_0^\tau t^2\,dt = \frac{c^2\tau^2}{12} = \frac{1}{3}\,c\,\eta_m. \tag{55}$$

Die Maximalelongation η_m ist hiernach der Temperatur proportional:

$$\eta_m = \frac{3 v_T^2}{c}. \tag{56}$$

Jetzt führen wir die Entfernung ξ ein, in der $\frac{dx}{dt} = v_T$ wird, indem wir setzen:

$$\xi - x_0 = \delta = \eta_m - \eta_\xi, \tag{57}$$

wobei

$$v_T^2 = c\,\eta_\xi \tag{58}$$

nach Gleichung (51) geschrieben werden kann. Somit wird:

$$\delta = \eta_m - \eta_\xi = \frac{3 v_T^2}{c} - \frac{v_T^2}{c} = \frac{2 v_T^2}{c} = \frac{2}{3}\,\eta_m \tag{59}$$

oder

$$\delta = \frac{2 v_T^2}{c} = \frac{2kT}{mc} = \frac{8 x_0^{n+1} k T}{3\varepsilon^2\gamma^2}. \tag{60}$$

Hiernach ist δ und damit auch $\xi = x_0 + \delta$ für sehr kleine Schwingungen eine lineare Temperaturfunktion, gleichgültig, welches Gesetz

für die Abhängigkeit des Potentials von der Entfernung gilt, falls es sich nur für kleine Änderungen durch irgendeine Abstandspotenz ausdrücken lässt.

Führen wir nunmehr im Nenner der Definitionsgleichung für C [Gleichung (19)] statt x_0 den richtigen Wert ξ ein, so können wir schreiben:

$$C = \frac{\varepsilon^2\gamma^2}{4\xi^\mu k} = \frac{\varepsilon^2\gamma^2}{4x_0^\mu k\left(1+\frac{\delta}{x_0}\right)^\mu} \sim \frac{\varepsilon^2\gamma^2\left(1-\mu\frac{\delta}{x_0}\right)}{4x_0^\mu k} = C_0\left(1-\mu\frac{\delta}{x_0}\right). \tag{61}$$

Hierin ist C_0 der Grenzwert, den C mit x_0 statt ξ im Nenner am absoluten Nullpunkt annimmt. Durch diesen Wert C_0 können wir nach Gleichung (60) auch δ ausdrücken; denn es wird:

$$\delta = \frac{2x_0 T}{3C_0}. \tag{62}$$

Somit wird endlich

$$C = C_0 - \frac{2}{3}\mu T. \tag{63}$$

Diese ausserordentlich einfache Formel, die auch für den Fall raumsymmetrischer Molekeln, wie man leicht übersieht, genau gleich gefunden wird, erlaubt eine Berechnung des Temperaturkoeffizienten von C, wenn μ bekannt ist. Für Kohlendioxyd mit $\mu = 11$, wie wir nach der Dipoltheorie gefunden hatten, folgt:

$$C = C_0 - 7\frac{1}{3}T. \tag{64}$$

Es ist bemerkenswert, dass hiermit die Grösse des Temperaturkoeffizienten trotz aller Vernachlässigungen in der Rechnung ziemlich richtig getroffen worden ist, wie der folgende Vergleich mit den Beobachtungen zeigen wird.

Setzt man nämlich:

$$C = C_0 - \nu T \tag{65}$$

und bestimmt aus zwei Isothermen im Gebiet des Henryschen Gesetzes den Grenzwert der molaren Adsorptionswärme, indem man z. B. für Kohlendioxyd nach Gleichung (37) schreibt:

$$\frac{p}{A} = \text{const}\, C^{\frac{3}{2}}\, T^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{C}{T}}, \tag{66}$$

also

$$\frac{Q}{R} = C_0 - \frac{1}{2}T - \frac{3}{2}\frac{\nu T^2}{C_0 - \nu T}, \tag{67}$$

so erhält man eine recht befriedigende Darstellung der Werte von $\frac{Q}{R}$ beob. mit dem am Kopf der Tabellen 1 und 2 angegebenen, zur Bestimmung von $\frac{Q}{R}$ ber. benutzten Werten von C_0 und ν.

Tabelle 1. Kohlendioxyd adsorbiert an Kieselsäuregel. $C_0 = 4180°$. $\nu = 8$.

T	$\frac{Q}{R}$ beob.	$\frac{Q}{R}$ ber.
285·5	3557	3521
298	3439	3438
310·5	3323	3343
323	3230	3234
335·5	3107	3109
348	2971	2965

Tabelle 2. Kohlendioxyd adsorbiert an Holzkohle. $C_0 = 4590°$. $\nu = 9$.

T	$\frac{Q}{R}$ beob.	$\frac{Q}{R}$ ber.
285·5	3907	3903
298	3804	3813
310·5	3686	3710
323	3595	3592
335.5	3449	3455
348	3283	3285

Man ersieht aus den Tabellen, dass ν tatsächlich dem theoretisch berechneten Wert $7\frac{1}{3}$ sehr nahe kommt. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass die Unsicherheit der Beobachtungen zweifellos viel grösser ist als die in den Tabellen vorhandenen Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung vermuten lassen, die dadurch so klein geworden sind, dass ν rein empirisch so bestimmt wurde, dass die Beobachtungen, wie sie vorlagen, möglichst genau dargestellt wurden.

Es mag auffällig erscheinen, dass bei der Adsorption desselben Gases an Holzkohle für C_0 und für ν erheblich grössere Werte zu verwenden sind als an Kieselsäuregel. Für die Deutung gibt folgende Beobachtung vielleicht einen Anhaltspunkt. Wenn man die Holzkohle einer langandauernden starken Erhitzung aussetzt, so nimmt ihre Adsorptionsfähigkeit sehr erheblich ab. Zugleich sinkt auch die Adsorptionswärme, und zwar angenähert auf den am Kieselsäuregel gefundenen Betrag. Der Rückgang der Adsorptionsfähigkeit weist darauf hin, dass es sich um Rekristallisationserscheinungen handelt, welche die wirksame Oberfläche verkleinern. Wahrscheinlich wird die Fläche dabei geglättet derart, dass die Menge der zunächst sehr zahlreichen hochadsorptionsfähigen Ecken und Kanten zurückgeht. Es sieht also danach aus, als ob es auf das Adsorbens, wenn es nur einigermassen kristallinische Struktur besitzt, fast gar nicht ankommt, so dass die Theorie in dieser Richtung gar keine Erweiterung benötigt,

etwa in dem Sinne, dass man die spiegelnde Fläche mehr oder weniger tief in das Adsorbens zu verlegen hat. Allerdings kann ein so weitgehender Schluss aus diesen wenigen Versuchen noch nicht gezogen werden.

Trotz der guten Übereinstimmung des empirisch gefundenen ν-Wertes von etwa 8 an Kieselsäuregel und rekristallisierter Kohle mit dem theoretischen von $7\frac{1}{3}$ hat die so gefundene Temperatur C keine physikalische Bedeutung, sondern ist eine reine Rechengrösse. Das geht klar daraus hervor, dass das Adsorptionsvolumen Ox_0 in Gleichung (37), wenn man es für verschiedene Isothermen unter Verwendung des zugehörigen C-Wertes und der beobachteten Verhältniszahlen $\frac{A}{p}$ berechnet, zwar konstant, aber viel zu gross gefunden wird. Denn Adsorptionsvolumina von 20 cm^3 für 1 g Adsorbens, wie sie eine derartige Rechnung ergibt, sind selbstverständlich völlig sinnlos. Bei dieser Auswertung der Ergebnisse machen sich also die zahlreichen Vernachlässigungen, die zur Durchführung der Rechnung erforderlich waren, sehr störend bemerkbar. Das wird verständlich, wenn man bedenkt, dass C, falls es konstant wäre, nach Gleichung (43) gleich $\frac{Q}{R}$ oder sogar etwas grösser sein müsste, während es sich in dem zur Beobachtung benutzten Temperaturgebiet nur etwa halb so gross ergibt. Da es nun in der Formel für Ox_0 im Exponenten vorkommt, werden die Resultate ganz falsch. Durch ein komplizierteres Gesetz über die Temperaturabhängigkeit von C, zu dem eine strengere Rechnung führt, würde C wahrscheinlich in der Grössenordnung von $\frac{Q}{R}$ gefunden werden, ohne dass die Temperaturabhängigkeit schlechter dargestellt würde. Doch stösst eine derartige Rechnung auf grösste Schwierigkeiten. Man wird daher das Versagen der Formel für Ox_0 als unvermeidliche Folge unstrenger Rechnung in Kauf nehmen können, ohne darin einen Beweis gegen die Richtigkeit unserer Anschauungen zu erblicken.

Die Zustandsgleichung der adsorbierten Phase.

Bei der Ableitung der Dipoltheorie konnte grundsätzlich darauf verzichtet werden, dem Adsorbens ausser einer leitenden Oberfläche besondere Eigenschaften zuzuschreiben. Es war daher im allgemeinen nicht erforderlich, nach Langmuir (loc. cit.) bestimmte, durch ein

hohes Adsorptionspotential ausgezeichnete Stellen anzunehmen, an denen die adsorbierten Molekeln festgehalten werden. Konsequenterweise wird man daher das adsorbierte Gas als vollkommen frei beweglich ansehen. Da wegen der rapiden Abnahme des Adsorptionspotentials mit steigender Entfernung praktisch nur eine Molekellage in Betracht kommt, wird man die adsorbierte Phase als frei bewegliches, zweidimensionales Gas aufzufassen haben.

Solange das adsorbierte Gas sehr verdünnt ist, muss es der zweidimensionalen idealen Gasgleichung gehorchen, die wir nach VOLMER[1]) in der Form schreiben wollen:

$$\pi \Omega = R T. \tag{68}$$

Darin bezeichnet Ω die Fläche, an der gerade ein Mol Gas adsorbiert ist; wenn die Gesamtoberfläche des Adsorbens O ist, an der A Mole adsorbiert sind, ist $\Omega = \frac{O}{A}$. Unter π ist der Druck in der Fläche (z. B. in Dyn · cm^{-1}) zu verstehen. Bei konstanter Temperatur muss π dem Aussendruck p proportional sein, also $\pi = pg$, wo g ein Proportionalitätsfaktor von der Dimension einer Länge ist. Man erhält daher:

$$\frac{p}{A} = \frac{R T}{O g}. \tag{69}$$

Dies ist ein Ausdruck für das HENRYsche Gesetz, das für kleine adsorbierte Mengen ja gefunden werden muss. Durch Messungen im Gebiet dieses Gesetzes ist man imstande, $O \cdot g$ zahlenmässig zu bestimmen.

Sobald die Flächenbesetzung dichter wird, kann man Gleichung (68) nach VAN DER WAALS korrigieren. Eine derartige Korrektur, welche die Flächenerfüllung durch die nicht punktförmigen Molekeln berücksichtigt, ist zuerst von VOLMER (loc. cit.) versucht worden; er schrieb:

$$\pi(\Omega - \beta) = R T, \tag{70}$$

wo β die Fläche bezeichnet, die von einem unter unendlich hohem Druck komprimierten Mol erfüllt wird. Umgeformt lautet die Gleichung:

$$A = \frac{\frac{O g}{R T} p}{1 + \frac{\beta g}{R T} p}. \tag{71}$$

[1]) M. VOLMER, Z. physikal. Chem. **115**, 254, 1925.

Diese Formel ist mit der von Langmuir (loc. cit.) aus ganz anderen Vorstellungen abgeleiteten vollständig identisch, wie schon Volmer (loc. cit.) nachgewiesen hat. Eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Theorie ist also nicht möglich, falls Gleichung (71) tatsächlich die Adsorptionsisothermen richtig darstellt.

Eine zuverlässige Prüfung der Formel erfordert Messungen, die sich über ein Druckgebiet von mehreren Zehnerpotenzen erstrecken. Die Ergebnisse einer solchen Prüfung sollen im folgenden an vier Messungsserien durchgeführt werden, und zwar wird es sich wieder um die Adsorption von Kohlendioxyd an Kieselsäuregel und an Holzkohle handeln. Dazu soll Gleichung (71) in der abgekürzten Form

$$A = \frac{k_1 k_2 p}{1 + k_1 p} \tag{72}$$

geschrieben werden, worin nach der ursprünglichen Fassung $k_1 = \frac{\beta g}{RT}$ und $k_2 = \frac{O}{\beta}$ bezeichnen soll. k_2 gibt also, übrigens übereinstimmend mit Langmuir, die Oberfläche O des Adsorbens als Bruchteil der zu dichtester Packung benötigten molaren Fläche β an. Da das Produkt $k_1 \cdot k_2 = \frac{Og}{RT}$ den konstanten Grenzwert $\left(\frac{A}{p}\right)_0$ für das Henrysche Gesetz bezeichnet, nämlich für so kleine Werte von p, dass $k_1 p$ gegenüber 1 vernachlässigt werden kann, ist k_1 für jedes Wertepaar $\frac{A}{p}$ jeweils leicht zu berechnen als

$$k_1 = \frac{1}{A}\left(\frac{A}{p}\right)_0 - \frac{1}{p}. \tag{73}$$

Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in den Tabellen 3 bis 6 zusammengestellt.

In sämtlichen Tabellen zeigt k_1 eine regelmässige Abnahme, die deutlich erkennen lässt, dass Gleichung (71) ihren Zweck, die ganzen Isothermen darzustellen, nicht erfüllt. Sie muss daher in geeigneter Weise ergänzt werden.

Die von Langmuir benutzte Ergänzung seiner Formel durch ein konstantes additives Glied bei entsprechender Änderung der anderen Konstanten, also in der Form:

$$A = \frac{k_1 k_2 p}{1 + k_1 p} + k_3$$

gibt zwar eine bessere Darstellung der Versuchsresultate für starke Flächenbesetzung; doch ist diese Formel theoretisch unmöglich, da sie

Tabelle 3.
Kohlendioxyd adsorbiert an Kieselsäuregel bei 273°.

$$\left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}400\ \frac{\text{Millimol}}{\text{mm } Hg}.$$

p (mm Hg)	A (Millimol)	$1000\,k_1$
116·2	30·83	4·36
172·3	40·02	4·19
234·3	50·06	3·73
260·1	53·94	3·57
287·4	57·56	3·47
339·9	65·02	3·14
385·7	70·97	3·04
424·9	75·03	2·98

Tabelle 4.
Kohlendioxyd adsorbiert an Kieselsäuregel bei 298°.

$$\left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}134\ \frac{\text{Millimol}}{\text{mm } Hg}.$$

p (mm Hg)	A (Millimol)	$1000\,k_1$
242·8	24·51	1·33
322·9	31·48	1·16
364·7	34·99	1·08
400·0	37·58	1·06
466·3	42·12	1·04
516·5	45·38	1·01
563·0	47·99	1·01
639·8	51·97	1·01

Tabelle 5.
Kohlendioxyd adsorbiert an Holzkohle bei 273°.

$$\left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}04711\ \frac{\text{Millimol}}{\text{mm } Hg}.$$

p (mm Hg)	A (Millimol)	$1000\,k_1$
62·4	0·980	32·0
77·1	1·102	28·9
104·5	1·279	27·3
170·9	1·621	22·2
224·0	1·807	20·2
314·0	2·040	19·9
406·5	2·227	18·7
494·1	2·379	17·8

Tabelle 6.
Kohlendioxyd adsorbiert an Holzkohle bei 298°.

$$\left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}01413\ \frac{\text{Millimol}}{\text{mm } Hg}.$$

p (mm Hg)	A (Millimol)	$1000\,k_1$	$1000\,k'_1$	$\frac{p}{A^2}$
96·0	0·637	12·3	1·30	237
114·1	0·724	10·8	1·57	217
146·5	0·836	9·10	2·12	209
224·7	1·062	8·84	2·61	199
280·0	1·194	8·24	2·68	196
375·8	1·402	7·40	2·65	191
468·4	1·571	6·87	2·63	190
563·8	1·691	6·57	2·65	197

für kleine Drucke weder das Henrysche Gesetz, noch bei verschwindendem Druck ein Absinken der adsorbierten Menge auf Null ergibt. Die Dipoltheorie erlaubt dagegen unter Annahme eines freibeweglichen, zweidimensionalen Gases, die erforderlichen Korrekturen zwanglos abzuleiten und, wie gezeigt werden soll, die berechneten Werte im ganzen Beobachtungsgebiet mit den Messungen in Einklang zu bringen.

Der Gedankengang, der schon in der mehrfach zitierten Arbeit verfolgt wurde, und der dann auch von Hückel, wohl ohne Kenntnis dieser von ihm nicht zitierten, aber lange vor Erscheinen seines Buches publizierten Arbeit, gleichfalls angedeutet wurde[1]), ist folgender: Die

[1]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 193. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928.

adsorbierten Molekeln sind Dipole, die im wesentlichen als parallel und gleichgerichtet zu denken sind. Derartige Dipole wirken aufeinander mit einer der vierten Potenz des Abstands umgekehrt proportionalen Kraft. Es herrscht also eine van der Waalssche Kraft negativen Vorzeichens, die in die Zustandsgleichung der adsorbierten Phase eine Druckkorrektur von der Form $-\frac{\alpha}{\Omega^2}$ hineinbringt. Die Zustandsgleichung lautet daher:

$$\left(\pi - \frac{\alpha}{\Omega^2}\right)(\Omega - \beta) = RT. \tag{74}$$

Ersetzt man darin wieder π durch $p \cdot g$ und Ω durch $\frac{O}{A}$, so erhält man nach Ausmultiplizieren der Produkte

$$Og\frac{p}{A} - \frac{\alpha}{O}A - \beta g p + \frac{\alpha\beta}{O^2}A^2 = RT. \tag{75}$$

Hieraus lässt sich, da die Gleichung für A vom dritten Grade ist, dieses nicht explizit angeben. Will man die Gleichung auf die Langmuirsche Form bringen, so wird man daher Korrektionsglieder einzusetzen haben, die A enthalten. Man findet nach einfacher Umrechnung

$$A = \frac{k_1 k_2 p - k_3 A^2}{1 + k_1 p - \frac{k_3}{k_2}A^2}, \tag{76}$$

worin k_1 und k_2 dieselbe Bedeutung wie früher haben und $k_3 = \frac{\alpha}{ORT}$ zu setzen ist. Die Formel unterscheidet sich von der Langmuirschen nur durch die zu A^2 proportionalen Zusatzglieder im Zähler und Nenner.

Es ist nun eine bemerkenswerte Tatsache, dass bei stärkerer Besetzung der Fläche manchmal Gebiete gefunden werden, in denen der Aussendruck p etwa proportional zu A^2 wächst. Setzt man für ein solches Gebiet also $A^2 = k_4 p$, so wird

$$A = \frac{\left(k_1 - \frac{k_3 \cdot k_4}{k_2}\right)k_2 p}{1 + \left(k_1 - \frac{k_3 k_4}{k_2}\right)p}. \tag{77}$$

Man braucht daher nur $k_1' = k_1 + \frac{k_3 k_4}{k_2}$ für k_1 einzusetzen, um wieder die Langmuirsche Formel zu erhalten, allerdings mit einer

gegenüber dem Gebiet niedriger Drucke um $\frac{k_3 k_4}{k_2}$ verkleinerten Konstanten k_1'. Es ist also als ein reiner Zufall anzusehen, wenn die LANGMUIRsche Formel im Gebiet höherer Drucke anwendbar ist. Die Bedingung hierfür, nämlich A^2 etwa proportional zu p, ist z. B. bei den fünf letzten der in Tabelle 6 zusammengestellten Messungen vorhanden. Man erkennt, wenn man $k_1' k_2 = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ statt $k_1 k_2 = 14{\cdot}13 \cdot 10^{-3}$ setzt, die angenäherte Konstanz von k_1' im Gebiet der höheren Drucke. k_2 ergibt sich hierbei mit $\frac{7{\cdot}5}{2{\cdot}65} = 2{\cdot}83$ genau ebenso gross, wie wir es auch in den folgenden Rechnungen für $\frac{O}{\beta}$ bei Holzkohle zu setzen haben. Eine Darstellung des ganzen Kurvenverlaufs im gesamten Beobachtungsgebiet ist aber durch die LANGMUIRsche Formel mit unveränderten Konstanten nicht möglich.

Im folgenden soll nun untersucht werden, wie die nach der Dipoltheorie erweiterte Formel eine ganze Isothermenschar darstellt. Dabei ist nach den theoretischen Darlegungen folgendes zu erwarten: Von den in Gleichung (75) vorkommenden Grössen ist R eine universelle Konstante. $\frac{\beta}{O}$ sollte für ein Gas und eine gegebene Menge Adsorbens in erster Näherung von Druck und Temperatur unabhängig sein. g muss mit steigender Temperatur stark abnehmen, weil bei konstanter adsorbierter Menge, also einem der Temperatur proportionalen Druck π in der Fläche, der Aussendruck p rapid anwächst. Die Veränderlichkeit von g lässt sich feststellen aus der Abnahme von $\left(\frac{A}{p}\right)_0 = \frac{Og}{RT}$ bei wachsender Temperatur. Sie ist also schon durch die Neigung der Isothermen im Gebiet des HENRYschen Gesetzes zahlenmässig bestimmt. Somit bleibt noch die Abstossungskonstante a übrig. Ihr Wert ergibt sich, wenn man die Dipole als streng parallel orientiert ansieht, wie schon früher (loc. cit.) abgeleitet wurde, zu

$$a = 2{\cdot}4 \frac{\varepsilon^2 l^2 N^2}{d}, \tag{78}$$

worin N die LOSCHMIDTsche Zahl für das Mol, d den Moleküldurchmesser in der Fläche und $\varepsilon^2 l^2$ das Quadrat des Dipolmoments bezeichnet. Da dieses mit steigender Temperatur etwas schwächer als

$$C = \frac{\varepsilon^2 l^2}{4 \xi^3 k}$$

abnimmt, ist auch für α eine etwa lineare Veränderlichkeit mit der Temperatur zu erwarten.

Nach diesen grundsätzlichen Vorbemerkungen sollen zunächst vier Isothermen für Kohlendioxyd adsorbiert an Holzkohle durch Gleichung (75) dargestellt werden. Der Vergleich soll in der Weise durchgeführt werden, dass mit den für jede Isotherme angegebenen Konstanten aus der adsorbierten Menge A der Aussendruck

$$p = \frac{\frac{O}{\beta} \cdot A}{\frac{O}{\beta} - A} \frac{RT}{Og} \left(1 + \frac{\alpha}{O} \frac{A}{RT} - \frac{\alpha}{O} \frac{\beta}{O} \frac{A^2}{RT}\right) \tag{79}$$

berechnet und mit dem beobachteten verglichen wird. Dabei ist, um p in Millimeter Hg zu erhalten, wenn die Fläche in Quadratzentimeter, das Volumen Og also in Kubikzentimeter und die adsorbierte Menge A in Millimolen gemessen wird, allgemein $R = 62{\cdot}4 \frac{\text{cm}^3 \text{ mm } Hg}{\text{Millimol}}$ zu setzen. Für $\frac{O}{\beta}$ wurde in sämtlichen Isothermen der schon oben für 298° gefundene Wert $\frac{O}{\beta} = 2{\cdot}83$ gewählt.

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist in Tabelle 8, welche die experimentell zuverlässigsten Werte enthält, vorzüglich, in den Tabellen 7 und 9 ziemlich befriedigend. Starke systematische Abweichungen finden sich dagegen in Tabelle 10. Man könnte an die Möglichkeit denken, dass hier die Messung von $\left(\frac{A}{p}\right)_0$ etwas zu hohe Werte ergeben hat, weil vielleicht die Kohle nicht ganz

Tabelle 7.

$T = 273.\quad \left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}0471.$

$\frac{\alpha}{O} = 26500.$

A	p_{beob}	p_{ber}
0·980	62·4	63·4
1·102	77·1	78·2
1·279	104·5	103·5
1·621	171	167
1·807	224	213
2·040	314	292
2·227	406	386
2·379	494	503

Tabelle 8.

$T = 298.\quad \left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}01413.$

$\frac{\alpha}{O} = 24500.$

A	p_{beob}	p_{ber}
0·637	96·0	96·0
0·724	114·1	117·5
0·836	147	149
1·062	225	225
1·194	280	279
1·402	376	380
1·571	468	470
1·691	564	564

Tabelle 9.

$T = 323. \quad \left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}00544.$

$\frac{a}{O} = 22500.$

A	p_{beob}	p_{ber}
0·390	119	115
0·440	140	135
0·511	178	168
0·677	266	258
0·770	322	316
0·911	423	418
1·018	521	506
1·137	615	613

Tabelle 10.

$T = 373. \quad \left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}00139.$

$\frac{a}{O} = 18500.$

A	p_{beob}	p_{ber}	p'_{ber}
0·145	143	122	137
0·200	208	178	200
0·273	306	260	291
0·328	366	329	369
0·399	474	425	476
0·469	576	531	594
0·516	677	606	678

die Temperatur des Aussenbades angenommen hatte. Ersetzt man nämlich den gemessenen Wert durch $\left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}00125$, so findet man die unter p'_{ber} angegebenen, mit den Beobachtungen recht gut übereinstimmenden Zahlen. Was aber auch die Ursache der Abweichungen sein mag, der Charakter der beobachteten Kurven ist durch Gleichung (79) jedenfalls richtig getroffen, wenn man die Konstanten passend wählt, und der Zusammenhang der Konstanten für verschiedene Isothermen entspricht angenähert den Erwartungen.

Von weiteren Messungen, welche zur Prüfung der Formel dienen sollen, mögen nur noch die Zahlen von ZEISE[1]) für die Adsorption von Methan an Glas herangezogen werden. Für die Adsorption an 1 cm² wurde, um bequeme Einheiten zur Verfügung zu haben, 10^{-10} Mole als Mengeneinheit und 10^{-3} mm *Hg* als Druckeinheit gewählt.

Auch hier ist der Charakter der Kurve zweifellos richtig dargestellt, wenn auch starke Streuungen vorhanden sind. Diese sind deshalb nicht auffällig, weil die drei Messungsserien, deren jede ZEISE durch eine besondere Formel darstellte, in eine vereinigt sind. Systematisch zu hohe Werte von p_{ber} finden sich im Gebiet niedrigster Drucke bis etwa $A = 1{\cdot}47$. Gerade diese Messungen erfüllen aber alle nicht die von ZEISE in seiner Arbeit durch $\Delta p_3 > \Delta p_2$ formulierte Bedingung, so dass sie vielleicht doch nicht dasselbe Vertrauen verdienen wie die übrigen. Ausserdem erkennt man, dass gerade die starke Berücksichtigung dieser Werte ZEISE genötigt hat, um seine Messungen

[1]) H. ZEISE, Z. physikal. Chem. **136**, 385. 1928.

Tabelle 11.

$T = 90°. \quad \left(\frac{A}{p}\right)_0 = 13{\cdot}35. \quad \frac{O}{\beta} = 5{\cdot}3. \quad \frac{\alpha}{ORT} = 1{\cdot}4.$

A	p_{beob}	p_{ber}	A	p_{beob}	p_{ber}
0·47	0·27	0·62	3·10	15·4	15·0
0·73	0·79	1·20	3·21	18·4	16·9
0·77	0·92	1·30	3·28	19·4	17·7
1·05	1·62	2·14	3·75	24·1	24·3
1·47	3·18	3·88	3·81	27·7	25·4
1·56	4·29	4·20	3·90	31·7	27·0
1·76	5·28	5·24	4·31	35·6	36·7
2·31	8·36	8·68	4·45	42·7	41·5
2·45	10·3	9·7	4·53	45·0	45·0
2·49	11·0	10·0			

richtig darzustellen, den Druck proportional der Wurzel aus der LANGMUIRschen Funktion zu setzen. So gut seine Formel mit den für jede Messungsserie empirisch bestimmten Konstanten die Beobachtungen dann auch wiedergibt, kann sie doch nur als reine Interpolationsformel angesehen werden, weil sie für den Grenzwert kleinster adsorbierter Mengen das HENRYsche Gesetz nicht geben kann. Sie versagt daher auch am Wasserstoff, bei dem ZEISEs Messungen, wie es scheint, bis in das Gebiet des HENRYschen Gesetzes führen.

Die Druckabhängigkeit der Adsorptionswärme.

Eine der zuverlässigsten Prüfungen, ob die hier entwickelte Theorie grundsätzlich in Ordnung ist, besteht in einer Untersuchung der isothermen Druckabhängigkeit der Adsorptionswärme. Dabei ist zwischen differentialer und integraler Adsorptionswärme zu unterscheiden. Erstere erhält man, wenn man aus zwei Adsorptionsisothermen für jeweils gleiche adsorbierte Mengen nach CLAUSIUS-CLAPEYRON die Adsorptionswärme berechnet, letztere durch unmittelbare calorimetrische Messungen. Im Gebiet des HENRYschen Gesetzes müssen die nach beiden Methoden erhaltenen Werte der molaren Adsorptionswärme konstant, und daher einander gleich sein. Da dies innerhalb der Versuchsfehler nach den neuesten Untersuchungen bestätigt werden konnte, ist erwiesen, dass die verwandte calorimetrische Methode tatsächlich den gesamten Betrag der Adsorptionswärme und nicht bloss die Adsorptionsenergie zuzüglich eines Bruchteils des RT betragenden Arbeitsgliedes ergibt. Dieser Hinweis ist deswegen wichtig, weil verschiedentlich gegen die calorimetrische Methode ein dahingehendes

Bedenken geäussert worden ist[1]). Übrigens bestätigt auch folgende Überlegung, dass die Verluste an Kompressionsarbeit jedenfalls nur klein sein können, wenigstens solange die adsorbierten Mengen in mässigen Grenzen bleiben. In diesen Fällen wird nämlich bei weitem der grösste Teil des einströmenden Gases adsorbiert; die Kompressionsarbeit findet daher eigentlich nur im Calorimeterraum statt, so dass die Verluste in den übrigen Teilen des vorher evakuierten Röhrensystems nur minimal sein können.

Die Dipoltheorie erlaubt nun über den Verlauf der Adsorptionswärme folgende Voraussage: Im Gebiet des HENRYschen Gesetzes ist sie konstant. Bei steigender Konzentration der adsorbierten Phase tritt ein JOULE-THOMSON-Effekt auf, der zunächst, weil Abstossungskraft und Flächenerfüllung der Molekeln im gleichen Sinne wirken, eine etwa lineare Abnahme der Adsorptionswärme herbeiführt. Bei noch weiter wachsender Konzentration muss die Neigung der Kurve wieder geringer werden, weil nun die endliche Ausdehnung der Molekeln die gleichmässige Vergrösserung der Abstossungskraft hemmt. Die so gekennzeichnete Kurvenform ist qualitativ tatsächlich gefunden worden, was als gute Bestätigung der Theorie anzusehen ist.

Die quantitative Berechnung stösst auf Schwierigkeiten. Würde man nämlich, wie bei dem gewöhnlichen JOULE-THOMSON-Effekt, bei dem sich die Wirkung der Anziehungskraft und der Raumerfüllung der Molekeln weitgehend kompensieren, $\Omega = \frac{RT}{\pi}$ setzen können, so erhielte man als integralen Effekt für die Verminderung der Adsorptionswärme, wie schon früher abgeleitet wurde[2]):

$$\Delta Q = \left(\frac{2\alpha}{RT} + \beta\right)\pi - \frac{3}{2}\frac{\alpha\beta}{R^2T^2}\pi^2. \tag{80}$$

Da hier aber der Zusammenhang zwischen Ω und π viel komplizierter ist als zwischen p und v dreidimensionaler Gase, lässt sich der Effekt nicht quantitativ angeben. Man ist daher auf die Aufstellung einer empirischen Formel angewiesen, die ungefähr der Gleichung (80) entspricht. Durch Probieren wurde gefunden, dass die beste Darstellung des differentialen Effekts $\Delta Q'$ so, wie die, übrigens mit einer gewissen Unsicherheit behafteten, Zahlen zur Verfügung standen, durch folgende Gleichung möglich ist:

$$\Delta Q' = yp + zpA. \tag{81}$$

[1]) Z. B. von E. HÜCKEL, loc. cit., S. 34. [2]) A. MAGNUS und W. KÄLBERER, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **164**, 363. 1927.

Darin sollen y und z empirisch zu bestimmende, für jede Isotherme konstante Werte besitzen. Wie gut die Darstellung der Messergebnisse durch Gleichung (81) ist, erkennt man an Fig. 3, in der die zwei ausgezogenen Kurven die nach CLAUSIUS-CLAPEYRON gewonnenen Werte der differentialen molaren Adsorptionswärme, die gestrichelten Kurven die nach Gleichung (81) berechneten Werte verbinden. Als passende Konstanten (für $\Delta Q'$ in cal) wurden gewählt: Für 285·5°: $y = 8{\cdot}08$,

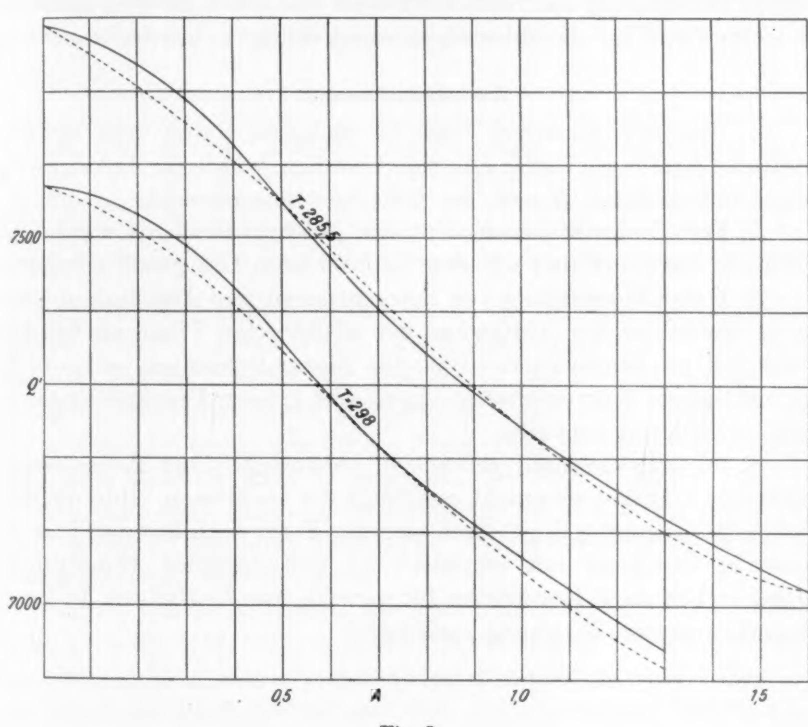


Fig. 3.

$z = 3{\cdot}43$; für 298°: $y = 4{\cdot}48$, $z = 1{\cdot}90$. Es ist bemerkenswert, dass die y-Werte und die z-Werte zueinander im gleichen Verhältnis (1·80:1) stehen, und dass dieses Verhältnis fast genau demjenigen der Anfangsneigungen der Iosthermen $\left(\frac{A}{p}\right)_0 = \frac{Og}{RT}$ entspricht, da für 285·5° $\left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}0252$ und für 298° $\left(\frac{A}{p}\right)_0 = 0{\cdot}0141$ zu setzen ist, deren Verhältnis gleich 1·79:1 ist.

Ähnliche Kurvenformen findet man übrigens auch für die differentiale Adsorptionswärme des Ammoniaks. Doch wurde die quantitative Prüfung der Theorie an derartigen Gasen, deren Molekeln natürliche Dipole sind, vorläufig noch zurückgestellt, weil die Unkenntnis der Anfangsneigung der Isothermen ein Moment der Unsicherheit mit sich bringt, das die Beweiskraft der Ergebnisse stark einschränkt. Ausserdem sind bei natürlichen Dipolen Komplikationen durch wechselnde Orientierung senkrecht zur Fläche und durch Bildung mehrerer Schichten denkbar, die bisher nicht berücksichtigt zu werden brauchten.

Zusammenfassung.

1. Aus der Annahme, dass Gasmolekeln durch rein elektrostatische Kräfte als Dipole adsorbiert werden, wurde die Entwicklung einer vollständigen Theorie der Gasadsorption versucht.

2. Der Temperaturkoeffizient der Adsorptionswärme wurde angenähert berechnet und mit dem beobachteten fast gleich gefunden.

3. Unter Verwendung von Betrachtungen und Ableitungen Volmers wurde aus der Auffassung der adsorbierten Phase als frei bewegliches zweidimensionales Gas eine Zustandsgleichung aufgestellt, die eine ganze Kurvenschar in einem sehr grossen Druckgebiet ziemlich befriedigend darstellt.

4. Die experimentell gefundene Abhängigkeit der Adsorptionswärme vom Druck entspricht qualitativ der erwarteten. Ihre quantitative Darstellung gelingt durch eine der Form nach aus der Theorie folgende Gleichung mit empirisch zu bestimmenden Konstanten. Dabei stehen diese Konstanten für verschiedene Isothermen in einer bemerkenswerten Beziehung zueinander.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie.

Über die Möglichkeit, kinetische Prozesse in heterogenen Systemen bei einheitlichen Rührungsbedingungen zu charakterisieren.

Von

Witali Heller.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 5. 29.)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der Auflösung einiger Metalle in wässerigen Salzlösungen untersucht. Es wurde insbesondere der Einfluss der Temperatur und des Rührens auf die Geschwindigkeitskonstante in Betracht genommen, welcher von hervorragender Bedeutung für die Feststellung des mehr oder weniger diffusiven Charakters des Prozesses ist. Die Ergebnisse der Versuche zeigten denn auch einige Gesetzmässigkeit, die es erlaubte einen Weg zur exakteren Charakteristik mancher kinetischer Prozesse in heterogenen Systemen vorzuzeichnen.

Zuerst wurde die Kinetik der Auflösung von Zinn in einer $FeCl_3$-Lösung untersucht. Die Auswahl gerade dieses Prozesses, obwohl sie etwas zufällig war, erwies sich doch als geeignet zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten, der in entsprechenden Bedingungen eine gute Konstanz zeigte.

I. Auflösung von Zinn in einer wässerigen $FeCl_3$-Lösung.

Experimenteller Teil.

Zinnstangen „Kahlbaum" wurden gewalzt und nachher in rechtwinklige Platten von der Fläche etwa 25 cm², welche immer genau vor dem Versuch gemessen war, geschnitten. Die Platte, deren Ränder und untere Fläche mit Paraffin bedeckt wurde, war auf einem Glashalter am Boden eines etwa 800 cm³ fassenden Gefässes befestigt. Das Gefäss befand sich in einem grossen Wasserthermostaten. Die reagierende Flüssigkeit wurde mittels eines Flügelrührers, der durch einen elektrischen Motor in Bewegung gebracht wurde, gleichmässig umgerührt.

Bei allen Versuchen wurde für eine genau gleiche Rührwirkung gesorgt. Die völlige Übereinstimmung einiger Versuche, die zu verschiedenen Zeitpunkten, jedoch bei gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, gibt eine Sicherheit, dass die Rührvorrichtung während der Arbeit keine bedeutende Veränderung erlitten hat[1]).

Die Reaktion der Auflösung verläuft nach den Gleichungen

$$1.\quad Sn + 2\,FeCl_3 = SnCl_2 + 2\,FeCl_2$$
$$2.\quad SnCl_2 + 2\,FeCl_3 = SnCl_4 + 2\,FeCl_2.$$

Es wurden bei jedem Versuch 10 cm³ etwa 10 norm. Salzsäure auf 500 cm³ Gesamtlösung zugesetzt, um die Bildung von Zinnhydroxyd zu vermeiden, welches sonst mit einem grauen Niederschlag die Platte bedeckt und die Auflösung hemmt.

Bei so erhaltener Konzentration — etwa 0,2 norm. — übt die Salzsäure auf die Auflösung keine Wirkung aus, was durch Versuche in reiner 0·2 norm. Salzsäure, bei 25° und Tourenzahl $n = 600$ pro Minute, wie auch in einer 50 cm³ 10 norm. Salzsäure enthaltenden Lösung (Versuch Nr. 13) bewiesen wurde (vgl. mit dem Versuch Nr. 12).

Die Phase 2 der Auflösungsreaktion verläuft gegen einen Überschuss von $FeCl_3$ in Anwesenheit von HCl praktisch bis zu Ende, wie es sich aus den Forschungen von Kahlenberg[2]) und Noyes[3]) ergibt.

Aus dem Verlauf der Reaktion folgt die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante nach der von J. J. Boguski aufgestellten Gleichung[4]):

$$k = \frac{2{\cdot}303 \cdot v}{s \cdot \Delta t} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} \qquad (1)$$

worin:

v = das Volumen der Lösung in Kubikzentimeter,
s = die Oberfläche der Platte in Quadratzentimeter.
a = die Anfangskonzentration der Lösung, ausgedrückt in Kubikzentimeter von $KMnO_4$-Lösung, die zur

[1]) Die Nummernordnung der Versuche entspricht nicht der Reihenfolge, in der sie ausgeführt wurden. [2]) Kahlenberg, J. Amer. Chem. Soc. **16**, **314**. 1894. [3]) A. A. Noyes, Z. physikal. Chem. **16**, 559. 1895. [4]) R. G. van Name und D. U. Hill (Amer. Journ. Science (4) **42**, 301. 1916) setzen in der Formel (1), falls Zinn sich im Eisenalaun auflöst, $\frac{1}{2}x$ statt x, weil sie feststellten, dass in Abwesenheit des Cl-Ions die Ionen Sn^{++} nicht oxydiert werden.

Tabelle 1. Auflösung von Sn in einer $FeCl_3$-Lösung.

Nr.	1		2		3		4	
n	200		300		300		400	
s	26·08		siehe Nr. 1		siehe Nr. 1		siehe Nr. 1	
a	53·15		siehe Nr. 1		siehe Nr. 1		siehe Nr. 1	
$FeCl_3$	0·124 norm.		siehe Nr. 1		siehe Nr. 1		siehe Nr. 1	
v	x	k	x	k	x	k	x	k
				Temperatur 0·5°				
500	3·06	(0·113)	3·93	(0·147)	3·86	(0·144)	4·20	0·158
490	5·76	0·104	7·23	0·131	7·31	0·136	8·20	0·160
480	8·16	0·096	10·35	0·130	10·56	0·136	11·90	0·158
470	10·58	0·100	13·38	0·132	13·62	0·138	15·27	0·154
460	13·07	0·106	16·28	0·134	16·49	0·133	18·50	0·157
450	15·36	0·102	18·97	0·130	19·23	0·134	21·50	0·156
440	—	—	21·50	0·130	21·82	0·134	—	—
430	21·50	0·097	23·90	0·130	24·12	0·126	—	—
420	$\Delta t = 30$	—	26·30	(0·138)	26·53	(0·139)	—	—
410	23·52	0·104	28·57	(0·139)	—	—	—	—
	k_{Mittel}	0·101		0·131		0·134		0·157
	k_n^t	0·102		0·128				0·154

Nr.	5		6		7		8	
n	400		400		500		600	
s	siehe Nr. 1		26·50		siehe Nr. 1		26·08	
a	siehe Nr. 1		63·72		siehe Nr. 1		63·72	
$FeCl_3$	siehe Nr. 1		0·217 norm.		siehe Nr. 1		0·217 norm.	
v	x	k	x	k	x	k	x	k
				Temperatur 0·5°				
500	5·01	(0·190)	10·40*	0·166	5·61	(0·214)	6·96	(0·221)
490	8·81	0·154	—	—	10·44	0·202	12·85	0·206
480	12·31	0·151	14·94	0·161	14·66	0·191	17·94	0·194
470	15·71	0·157	19·25	0·164	18·59	0·194	22·85	0·204
460	18·95	0·160	23·35	0·168	22·26	0·198	27·37	0·207
450	24·62*	0·154	26·92	0·158	25·34	0·182	31·50	0·208
440	—	—	30·48	0·169	28·60	0·210	35·40	(0·218)
430	27·32	(0·164)	33·61	0·160	31·42	0·201	38·80	(0·211)
420	29·79	(0·162)	36·85	(0·181)	34·12	(0·213)	42·20	(0·236)
410	32·11	(0·165)	—	—	36·34	0·195	—	—
	k_{Mittel}	0·155		0·164		0·197		0·205
	k_n^t	0·154				0·179		0·205

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	9		10		11		12	
n	300		500		600		300	
s	siehe Nr. 1		25·86		siehe Nr. 10		25·86	
a	siehe Nr. 1		53·15		siehe Nr. 10		33·78	
$FeCl_3$	siehe Nr. 1		0·124 norm.		siehe Nr. 10		0·0777 norm.	
v	x	k	x	k	x	k	x	k
	Temperatur 10°						Temperatur 15°	
500	5·16	(0·196)	6·38	(0·247)	5·30	(0·203)	4·00	—
490	9·49	0·177	11·82	0·234	11·96	0·284	7·09	0·208
480	13·40	0·173	16·69	0·233	17·57	0·271	9·92	0·208
470	16·93	0·168	21·13	0·236	22·56	0·275	12·59	0·216
460	20·32	0·173	25·25	0·245	27·00	0·279	14·92	0·207
450	23·46	0·174	28·86	0·241	30·95	0·284	16·92	0·195
440	26·42	0·177	31·96	0·232	34·45	(0·292)	18·96	0·219
430	29·10	0·174	34·80	0·239	—	—	20·74	0·213
420	31·68	(0·183)	37·33	0·241	—	—	22·25	0·199
	k_{Mittel}	0·174		0·238		0·279		0·208
	k_n^t	0·180		0·252		0·288		0·207

Nr.	13		14		15		16	
n	300		400		600		400	
s	25·86		siehe Nr. 12		siehe Nr. 12		26·06	
a	31·02		siehe Nr. 12		siehe Nr. 12		33·54	
$FeCl_3$	0·0714 norm.		siehe Nr. 12		siehe Nr. 12		0·0736 norm.	
v	x	k	x	k	x	k	x	k
	Temperatur 15°							
500	3·65	—	4·08	0·248	5·42	0·338	15·55	—
490	6·36	0·198	7·70	0·246	9·94	0·329	17·81	—
480	8·89	0·201	10·95	0·247	13·81	0·328	19·76	0·243
470	11·30	0·210	13·84	0·246	17·11	0·328	21·61	0·260
460	13·57	0·218	16·97	0·254	19·92	0·328	23·27	0·265
450	15·58	0·213	18·79	0·248	22·48	(0·355)	24·82	0·282
440	17·47	0·222	22·75*	0·258	24·60	(0·354)	26·52	0·366
430	19·12	0·216	—	—	26·51	(0·388)	—	—
420	—	—	—	—	—	—	—	—
	k_{Mittel}	0·211		0·249		0·330		—
	k_n^t	0·207		0·248		0·331		—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	17		18		19	
n	200		333		400	
s	siehe Nr. 6		26·21		siehe Nr. 18	
a	siehe Nr. 6		43·21		siehe Nr. 18	
$FeCl_3$	siehe Nr. 6		0·218 norm.		siehe Nr. 18	
v	x	k	x	k	x	k
Temperatur 25°						
500	7·28	—	6·23	—	6·56	0·314
490	13·70	0·223	11·35	0·279	12·09	0·306
480	24·28*	0·213	15·79	0·275	16·87	0·305
470	—	—	19·85	0·287	21·16	0·319
460	28·90	0·216	23·29	0·280	24·80	0·317
450	33·10	0·219	26·52	(0·304)	28·11	(0·340)
440	37·11	(0·233)	29·39	(0·317)	30·87	(0·339)
430	40·74	(0·239)	31·85 [1]	(0·321)	33·30	(0·360)
420	—	—	—	—	—	—
k_{Mittel}		0·218		0·280		0·313
k_n^t		0·209		0·278		0·314

Nr.	20		21		22	
n	400		600		600	
s	siehe Nr. 18		26·50		siehe Nr. 10	
a	siehe Nr. 18		24·22		siehe Nr. 10	
$FeCl_3$	siehe Nr. 18		0·218 norm.		siehe Nr. 10	
v	x	k	x	k	x	k
Temperatur 25°						
500	9·32 [2]	0·309	4·97	0·434	—	—
490	14·42	0·305	8·84	0·415	—	—
480	18·73	0·297	12·10	0·431	—	—
470	22·68	0·315	14·74	0·436	—	—
460	26·00	0·310	17·00	(0·473)	17·08	(0·359)
450	28·91	0·318	18·96	(0·538)	24·63	0·405
440	31·59	(0·348)	—	—	30·83	0·417
430	33·90	(0·368)	—	—	35·99	0·437
420	35·83	(0·372)	—	—	39·90	0·420
k_{Mittel}		0·309		0·429		0·420
k_n^t		0·314		0·418		

[1]) Δt = 10·5 Minuten. [2]) Δt = 15 Minuten.

Titration von 10 cm³ reduzierter $FeCl_3$-Lösung verbraucht wurde,

x_1 und x_2 = die Konzentrationen der Lösung am Beginn und nach Verlauf des Zeitabschnittes Δt, ebenso wie a ausgedrückt. Δt immer gleich 10 Minuten.

Wenn in einigen Fällen die Probe aus irgendwelchen Gründen nicht titriert werden konnte, wurde beim Berechnen von K das Mittelvolumen zwischen dem in der Tabelle angegebenen und nächstfolgenden wie auch $\Delta t = 20$ Minuten genommen, was in den Tabellen mit dem Zeichen * angemerkt ist.

Die Ausführung der Versuche in einer CO_2-Atmosphäre, wie es sonst wiederholt bei der Auflösung in Ferrisalzen gemacht wurde, erwies sich als entbehrlich, wie aus dem Vergleich der Versuche Nr. 20 und Nr. 19 ersichtlich ist (letzterer in CO_2-Atmosphäre ausgeführt).

Nach dem Versuch war die Platte mit einem mehr oder weniger deutlichen, grauen, fast schwarzen Niederschlag bedeckt, dessen Zusammensetzung festzustellen wegen zu kleiner Menge nicht gelang[1]. Solch ein Niederschlag bildete sich auch nach kurzem Verbleiben in unbewegter Lösung.

Der Niederschlag wurde nach dem Versuche mit Wasser abgespült und die Platte mit Filtrierpapier abgetrocknet. Vor dem Versuch war die Platte fast immer in einer mit HCl angesäuerten $FeCl_3$-Lösung geätzt, obwohl, wie es sich erwies, dies auf die Auflösung keinen Einfluss hatte.

Um die Temperatur 0° zu erhalten wurde das Reaktionsgefäss mit Schnee umgeben, doch war die Temperatur der Lösung etwas höher als 0° und betrug 0·3° bis 0·9°. Durchschnittlich nehme ich für diese Versuche die Temperatur 0·5° an.

Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse.

1. Sekundäre Reaktionen. $SnCl_4$, welches ein Produkt der Auflösung ist, kann seinerseits auf Zinn nach der Gleichung:

$$3.\quad Sn + 2\,SnCl_4 = 2\,SnCl_2$$

einwirken. Am Beginn des Versuches ist diese Wirkung nicht merkbar; die letzten Werte von K zeigen aber oft eine Steigerung und zwar um so plötzlicher, je höher die Temperatur und a und n sind. Dies wäre

[1] M. Centnerszwer und Is. Sachs, Z. physikal. Chem. 87, 692. 1914. R. G. van Name und D. U. Hill, loc. cit.

dadurch erklärbar, dass die Geschwindigkeit des sekundären Prozesses sehr klein im Vergleich mit der des Hauptprozesses ist, was durch im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche bestätigt wurde. Der Einfluss von $SnCl_4$ kommt wahrscheinlich erst dann zur Geltung, wenn sich in der Lösung eine genügende Menge dieses Salzes angehäuft hat[1]), und zwar um so rascher und deutlicher, je grösser die Geschwindigkeit dieser Anhäufung ist. Deshalb begann auch die Steigerung, wenn eine etwa 0·3 norm. $FeCl_3$-Lösung verwendet wurde, schon nach dem ersten bzw. zweiten Werte von k[2]).

Die Möglichkeit solcher Deutung bestätigt auch der Versuch Nr. 16. Es wurde zu der Lösung so viel $SnCl_2$ zugesetzt, dass sich etwa eine Hälfte des Ferrisalzes reduzierte. Der erste Wert von K stimmt mit den aus dem Versuch Nr. 14 überein, die folgenden Werte aber steigen fortwährend, und zwar beginnt es bei derselben Menge der verbrauchten $KMnO_4$-Lösung, wie im Versuch Nr. 14.

2. Einfluss des Rührens. Aus der Zusammenstellung der Werte von K ergibt sich, dass bei konstant erhaltener Temperatur der Koeffizient K eine lineare Funktion der Tourenzahl des Rührers n pro 1 Minute ist, entsprechend der Gleichung[3]):

$$k_n = a_t n + b_t, \qquad t = \text{const}, \tag{2}$$

die Klein[4]) an vielen Beispielen bestätigen konnte. b_t — nur von der Art des Prozesses, a_t aber auch von der Rührvorrichtung abhängig.

3. Einfluss der Temperatur. Es soll hier bemerkt werden, dass die bisherigen Versuche über den Temperatureinfluss im engen Umfang und immer bei nur einem Werte von $n = \text{const}$ ausgeführt wurden. Die einzigen Versuche grösseren Umfanges sind von Wildermann[5]) und besonders eingehend von van Name[6]) ausgeführt worden, auf die ich später zurückkommen werde. (Ich lasse die Prozesse des chemischen Typus und die Versuche in unbewegter Flüssigkeit weg, weil die Schichtdicke δ sich bei den letzteren mit der Zeit ändert, und die Diffusionstheorie, auf die ich mich im weiteren stütze, hier nicht anwendbar ist).

---

[1]) Die quantitative Behandlung des Problems scheint möglich zu sein und wird vorgenommen. [2]) In einer Arbeit, die in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde, konnte man feststellen, dass, wenn sich die Auflösung in einer etwa 0·4 norm. $FeCl_3$-Lösung vollzieht, k den konstanten Wert behält, wenn man in der Formel (1) statt x den Wert $\frac{x}{2}$ setzt. [3]) Vgl. S. 442. [4]) A. Klein, Z. anorgan. Chem. **137**, 56. 1927. [5]) M. Wildermann, Z. physikal. Chem. **66**, 445. 1909. [6]) R. G. van Name, Amer. Journ. Science [4] **43**, 449. 1917.

Der Koeffizient k ist für jeden konstant erhaltenen Wert von n eine lineare Funktion der Temperatur, wie es deutlich aus der Fig. 1 zu ersehen ist; dabei schneiden alle Geraden die Temperaturachse in einem Punkte A, welcher der Temperatur $-23°$ entspricht. — Auf der Fig. 1 ist auch die Gerade für $n = 0$ gezeichnet, welche die Änderung von b [aus der Gleichung (2)] darstellt. Die Neigung dieser Geraden zu der Temperaturachse ist für den kinetischen Prozess bei allen Temperaturen, ähnlich wie der Wert b bei der gegebenen Temperatur, charakteristisch.

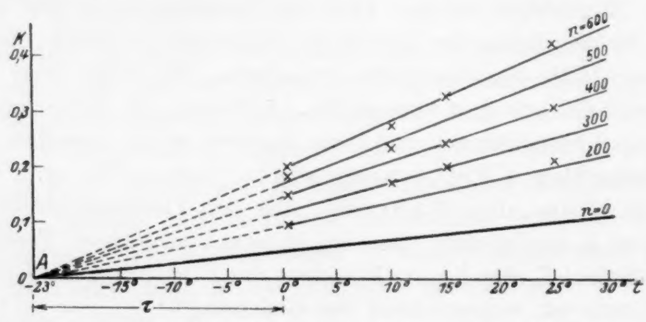


Fig. 1. Auflösungsgeschwindigkeit von Sn in $FeCl_3$ als Funktion der Temperatur.

4. Temperaturkoeffizient. Aus den obigen Beziehungen zwischen k, n und t folgt, dass der Temperaturkoeffizient α, nach dem Ausdruck: $\alpha = \frac{\Delta k}{\Delta t \cdot k}$ berechnet, von der Tourenzahl n, und also von der Art des Rührens[1]) unabhängig ist. In bezug auf K bei 18° beträgt α 0·024 pro Grad.

5. Über den Einfluss der Temperatur auf δ und über die Grösse τ. Der Ausdruck für α kann in der Weise umgeformt werden: $k_t = k_{t_1}[1 + \alpha(t - t_1)]$. Es folgt daraus, dass $k_t = 0$, wenn $t = t_1 - \frac{1}{\alpha} = \tau$ ist. Im betreffenden Prozess ist $\tau = -23°$.

Diese Grösse charakterisiert die Abhängigkeit der Konstante von der Temperatur ebenso wie der Temperaturkoeffizient, hat aber den Vorteil, dass sie nicht von der Temperatur, auf welche die Bestimmung bezogen wird, abhängt. Sie hat natürlich nur formale Bedeutung.

Aus dem Vergleich des obigen Ausdrucks für k_t mit der entsprechenden Beziehung für den Diffusionskoeffizienten D der Elektro-

[1]) Siehe Abschn. IV.

lyte, die NERNST[1]) in bester Übereinstimmung mit den experimentellen Daten[2]) theoretisch abgeleitet hat, und welche, manchmal in sehr breitem Bereich[3]), durch die Gleichung $D_t = D_{t_1}\,[1 + \alpha\,(t - t_1)]$ dargestellt werden kann, — worin α_{18} zwischen 0·020 bis 0·030, meistens 0·024 bis 0·026 pro Grad schwankt (τ durchschnittlich $= 22°$) — ergibt es sich mit Berücksichtigung der bekannten Beziehung: $k = \frac{D}{\delta}$, dass die Dicke der Diffusionsschicht, wenn $n = \text{const}$, unabhängig von der Temperatur ist. Dies gilt jedenfalls für den untersuchten Bereich 0 bis 25°, in welchem also die Änderungen der Viskosität nur insofern einen Einfluss auf k ausüben, als sie den Wert von D ändern.

Ähnlich ist auch der Zusammenhang zwischen k und t in dem von VAN NAME[4]), im Bereiche 0 bis 65° untersuchten Auflösungsprozess von Cadmium in Jodjodkalium. Zwischen 0 bis 35° kann k sehr gut nach der Formel:

$$k_t = 0{,}16\,(t + 23)$$

berechnet werden, wie es aus der Zusammenstellung der Werte k_t mit den experimentell gefundenen zu ersehen ist:

Temperatur	0°	15°	25°	35°
k exper.	3·72	5·87	7·62	9·55
k_t ber.	3·68	6·08	7·68	9·28

In diesem Bereich kann also δ als konstant betrachtet werden. Die Frage, ob auch über 35° diese Konstanz stattfindet kann nur eine direkte Bestimmung von D entscheiden. Übrigens kommt VAN NAME auf einem ganz anderen Wege zu der Folgerung, dass δ in dem von ihm untersuchten Prozesse unabhängig von der Temperatur sei. Darauf schliesst er aus der von ihm festgestellten Proportionalität von k zu dem Produkt aus der Fluidität und der absoluten Temperatur, welche auch für D nach der EINSTEINschen Formel gilt[5]), nur mit einigen Vorbehalten auf die Eigenschaften der Diffusion von J in KJ.

Schon BRUNNER[6]) hatte dieses Problem berührt und den relativ hohen Wert des Temperaturkoeffizienten in einigen Bestimmungen

---

[1]) W. NERNST, Z. physikal. Chem. **2**, 613. 1888. [2]) Vgl. W. NERNST, loc. cit. und L. W. ÖHOLM, Z. physikal. Chem. **50**, 309. 1904. [3]) DE HEEN, Belg. Acad. Bull. [3] **8**, 219. Jahresber. f. Chem. 145. 1884. [4]) R. G. VAN NAME, loc. cit. [5]) A. EINSTEIN, Ann. Phys. (4) **19**, 289. 1906. [6]) E. BRUNNER, Z. physikal. Chem. **47**, 56. 1904.

zwischen 20° und 30° durch die Abnahme von δ infolge der Verminderung der inneren Reibung des Wassers erklären wollen.

Diese Versuche waren aber vereinzelt und offenbar von der Norm abweichend, denn im übrigen, obwohl „die Reibung der betreffenden Lösungen nicht schwächer, als die des Wassers abnimmt" ist doch „die Beschleunigung gegen 20° allerdings so klein, dass für die Abnahme von δ höchstens 8% übrig bleibt", was gegen die Versuchsfehler ohne Bedeutung ist.

Wenn δ als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden kann, so wird nach der BRUNNERschen Methode[1]) eine anschauliche Darstellung (Fig. 2) der Konzentrationsverteilung bei Temperaturen

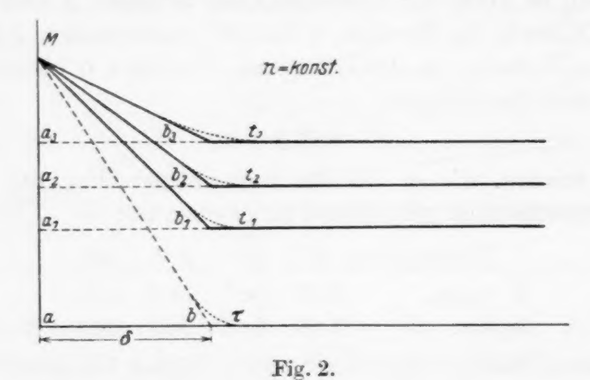


Fig. 2.

t_1, t_2 . . ., nach Verlauf eines und desselben Zeitabstandes vom Beginn der Reaktion, in einer Lösung von der Anfangskonzentration Ma möglich.

Es nimmt mit der Temperatur nur das Konzentrationsgefälle in der δ-Schicht ab ab, der Zunahme von D entsprechend.

Die Grenzlage der Geraden Mb, die der Temperatur τ entspricht, hat augenscheinlich keine physikalische Bedeutung, sowie auch der Punkt A auf der Fig. 1, weil τ meistens unter dem Erstarrungspunkt der Lösung liegt. Wenn auch in einigen Fällen eine Bestimmung bei der Temperatur τ denkbar wäre (siehe unten die Versuche von B. ZABLOCKI und WILDERMANN), würde doch die Diffusion unter ständigem Umrühren nicht aufhören und k wäre > 0. In der Nähe von τ wird k etwas langsamer als proportional der Temperatur abnehmen.

[1]) E. BRUNNER, loc. cit.

6. k **als gleichzeitige Funktion von** n **und** t. **Charakteristische Parameter.** Die Veränderung von k mit der Temperatur und Rührgeschwindigkeit kann mathematisch gefasst werden, wenn die Abhängigkeit der Konstante k von t und von n, bei entsprechend konstantem n und t, bekannt ist, welche bei diffusiv verlaufenden Prozessen häufig sehr einfach ist und in erster Annäherung durch die schon angegebene Gleichung (2) und eine Gleichung der Form:

$$k_t = C_n (t - \tau), \quad n = \text{const} \tag{3}$$

dargestellt werden kann.

C_n = Proportionalitätsfaktor bei $n = \text{const}$.

In einer bestimmten, beliebigen Temperatur t_1 ist

$$k_n^{t_1} = a_{t_1} n + b_{t_1} = C_n (t_1 - \tau)$$

und also nach (3)

$$k_n^t = \left(\frac{a_{t_1}}{t_1 - \tau} n + \frac{b_{t_1}}{t_1 - \tau} \right) (t - \tau) \tag{4}$$

Bezeichnet man: $\frac{a_{t_1}}{t_1 - \tau} = A$, $\frac{b_{t_1}}{t_1 - \tau} = C_0$, so kann k als gleichzeitige Funktion von n und t durch die Gleichung

$$k_n^t = (A n + C_0)(t - \tau) \tag{5}$$

ausgedrückt werden, worin A, C_0 und τ konstante Parameter sind.

Der Parameter τ ist von der Tourenzahl n des Rührers und also auch von der Rührungsart unabhängig[1]) und charakteristisch für einen bestimmten Typus von kinetischen Prozessen, wie es aus den im folgenden herbeigeführten Daten zu ersehen ist.

C_0 bestimmt die Neigung der Geraden für $n = 0$ zur Temperaturachse und ist also, wie oben erwähnt, für den Prozess, unabhängig von der Rührvorrichtung, charakteristisch.

Der Parameter $A = \frac{a_{t_1}}{t_1 - \tau}$ ist von der Art des Prozesses und von der Apparatur abhängig, denn von der letzteren hängt auch a_t ab[1]).

Wenn man diesen Parameter in der Form $A = \frac{C_{n_1} - C_0}{n_1}$ schreibt, geht die Gleichung (4) in die Gleichung

$$k_n^t = \left(\frac{C_{n_1} - C_0}{n_1} n + C_0 \right) (t - \tau) \tag{6}$$

---

[1]) Siehe ferner Abschn. IV.

über, wo die konstanten Parameter durch Grössen, die den Prozess bei sämtlichen Temperaturen charakterisieren, ausgedrückt sind.

Die Formeln (4) und (6) gehen im Sonderfall, wenn $t = \text{const}$ oder $n = \text{const}$, in die Gleichungen (2) und (3) über.

Die Parameter können rechnerisch oder graphisch gefunden werden. Dazu ist eine experimentelle Bestimmung von wenigstens drei Werten von k erforderlich, und zwar, bei Anwendung der graphischen Methode, bei $t_1 = t_2 \neq t_3$ oder $n_1 = n_2 \neq n_3$.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Auflösung von Zinn kann in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche nach der Gleichung:

$$k_n^t = (1{\cdot}09 \cdot 10^{-5}\, n + 2{\cdot}18 \cdot 10^{-3})\,(t + 23) \qquad (5a)$$

berechnet werden (vgl. Tabelle 1).

Die Übereinstimmung ist auch ein Beweis für die Gültigkeit der Gleichungen (2) und (3).

Auf der Fig. 1 und auf den folgenden beziehen sich die Geraden auf die Werte von k_n^t, was einen deutlichen Vergleich mit den aufgetragenen k-Werten gestattet.

II. Auflösung von Cadmium in einer wässerigen $FeCl_3$-Lösung.

Um die oben vorgelegten Ergebnisse zu bestätigen, wurde die Kinetik der Auflösung von Cadmium in einer $FeCl_3$-Lösung untersucht.

Es wurde eben dieser Prozess gewählt, weil er sich ohne sekundäre Reaktionen vollzieht und auch weil die Versuchsbedingungen schon vorher im hiesigen Laboratorium (von Fräulein L. Heller) untersucht worden sind.

Experimentelles.

Es wurde die oben beschriebene Apparatur benutzt. Rechtwinklige Platten waren aus gewalzten Cd-Stangen „Kahlbaum" geschnitten.

Zu 500 cm³ der Lösung war 100 g NH_4Cl zugesetzt, um die Bedingungen der früher mit Cadmium ausgeführten Versuche inne zu halten. Die Geschwindigkeitskonstante wurde nach der Formel (1) berechnet, wie es sich aus der Reaktionsgleichung: $Cd + 2\,FeCl_3 = CdCl_2 + 2\,FeCl_2$ ergibt.

Die Ausführung der Versuche in einer CO_2-Atmosphäre erwies sich als unbedingt nötig, denn im Gegenfalle wurde die Platte mit einem braunen Niederschlag von $Fe(OH)_3$ bedeckt, der sich wahrscheinlich infolge der Entweichung von NH_3 (die aus der Lösung herausgenommene Platte roch nach Ammoniak) bei teilweiser Auflösung von Cd in NH_4Cl ausschied. Die Werte von k stiegen fortwährend.

Wenn aber die Lösung vor dem Versuch mit CO_2 gesättigt war und alle Operationen in CO_2-Atmosphäre ausgeführt wurden, so behielt k ziemlich gut ihre Konstanz, denn NH_3 wurde wahrscheinlich durch die Kohlensäure neutralisiert.

Die Platte war nach dem Versuch immer mit einem schwarzen, dem auf Zinn ähnlichen Niederschlag bedeckt, der mit Wasser abgespült wurde.

Ergebnisse.

Die Geschwindigkeitskonstante der Auflösung von Cadmium folgt im allgemeinen der für Zinn gefundenen Gesetzmässigkeit und kann nach der Formel:

$$k_n^t = (8{\cdot}1 \cdot 10^{-6} n + 5{\cdot}6 \cdot 10^{-4})(t + 25) \qquad (5\text{b})$$

berechnet werden (vgl. Tabelle 2).

Beim Vergleichen der von mir mit den von Fräulein L. Heller in der Temperatur 25°, aber bei anderer Vorrichtung bestimmten Werte von k (siehe Tabelle 3), die sich gut nach der Formel

$$k_n = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-4} n + 2{\cdot}8 \cdot 10^{-2} \qquad (2\text{a})$$

berechnen lassen, konnte ich die Konstanz des Parameters $b_{25} = C_0(t - \tau) = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$ feststellen.

Tabelle 2. Auflösung von Cd in einer $FeCl_3$-Lösung.

Nr.	1		2		3		4	
n	200		300		400		500	
s	30·88		siehe Nr. 1		siehe Nr. 1		30·62	
a	33·54		siehe Nr. 1		siehe Nr. 1		31·96	
$FeCl_3$	0·0736 norm.		siehe Nr. 1		siehe Nr. 1		0·0744 norm.	
v	x	k	x	k	x	k	x	k
Temperatur 15°								
500	1·95	—	2·60	0·130	3·00	0·151	3·70	0·201
490	3·64	0·087	4·95	0·126	5·55	(0·138)	—	—[1]
480	5·27	—[1]	7·15	0·124	8·17	0·153	8·50	—
470	6·83	0·086	9·10	0·117	10·48	0·145	11·15	0·184
460	8·30	0·084	11·01	0·121	12·67	0·148	13·62	0·190
450	9·89	(0·095)	12·86	0·125	14·90	0·165	15·88	0·194
440	11·23	0·083	14·57	0·123	16·82	0·155	17·98	0·201
430	12·74	(0·097)	16·12	0·119	18·76	(0·172)	19·73	0·188
420	15·20	0·084	17·75	0·133	20·44	0·164	—	—
410	—	—	—	—	—	—	—	—
	k_{Mittel}	0·085		0·124		0·155		0·193
	k_n^t	0·087		0·120		0·152		0·184

[1]) Unterbrochen.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	5		6		7	
n	200		300		400	
s	siehe Nr. 1		siehe Nr. 1		30·82	
a	siehe Nr. 1		siehe Nr. 1		31·96	
$FeCl_3$	siehe Nr. 1		siehe Nr. 1		0·0744 norm.	
v	x	k	x	k	x	k
			Temperatur 25°			
500	2·42	—	3·21	—	3·71	—
490	4·54	0·112	5·91	0·148	6·72	0·179
480	6·59	0·114	10·78*	0·149	9·49	0·181
470	8·50	0·112	—	—	12·02	0·182
460	10·26	0·108	14·90*	0·147	14·36	0·187
450	12·08	0·119	—	—	16·49	0·188
440	13·60	0·104	16·70	0·144	18·59	0·208
430	15·02	0·103	18·43	0·151	20·44	0·208
420	16·52	0·115	20·12	0·161	—	—
410	—	—	21·60	0·155	—	—
	k_{Mittel}	0·111		0·151		0·190
	k_n^t	0·109		0·149		0·190

Nr.	8		9		10		11	
n	200		300		400		500	
s	siehe Nr. 7		siehe Nr. 7		30·82		30·74	
a	siehe Nr. 7		siehe Nr. 7		22·83		31·95	
$FeCl_3$	siehe Nr. 7		siehe Nr. 7		0·0532 norm.		0·0744 norm.	
v	x	k	x	k	x	k	x	k
				Temperatur 35°				
500	3·00	—	3·56	—	3·28	—	—	—
490	7·45*	0·131	6·60	0·180	5·70	0·210	9·00	—
480	—	—	9·41	0·182	9·86*	0·214	12·41	0·251
470	9·40	0·126	11·88	0·177	—	—	15·50	0·263
460	11·20	0·124	14·12	0·176	11·58	0·213	18·30	0·279
450	14·56*	0·128	18·30*	0·193	14·53*	0·219	20·64	0·275
440	—	—	—	—	—	—	22·75	0·295
430	16·08	0·127	—	—	15·91	(0·254)	24·42	0·280
420	17·75	0·123	—	—	16·93	0·217	—	—
	k_{Mittel}	0·127		0·182		0·215		0·274
	k_n^t	0·131		0·179		0·228		0·277

Tabelle 3. **Derselbe Prozess, wie bei Tabelle 2 angegeben. Veränderte Rührvorrichtung.**

Nr.	n	k										k_{Mittel}	k_n
Temperatur 25°													
1	150	0·081	0·080	0·082	0·082	—	—	—	—	—	—	0·081	0·082
2	200	0·110	0·104	0·101	0·097	0·102	0·100	0·103	—	—	—	0·102	0·100
3	300	(0·120)	(0·123)	(0·123)	0·124	0·128	0·134	0·132	0·139	0·125	0·135	0·131	0·136
4	300	(0·134)	(0·120)	(0·116)	0·128	0·134	0·126	0·136	0·132	0·134	—	0·132	
5	400	(0·148)	0·165	0·166	0·176	0·180	0·182	—	—	—	—	0·174	0·172
6	400	0·169	0·177	0·182	0·182	0·177	0·187	—	—	—	—	0·179	
7	500	0·203	0·203	0·205	0·204	0·219	0·222	—	—	—	—	0·209	0·208

Der Parameter $\tau = -25$ dieses zwischen 15° und 35° untersuchten Prozesses hat etwa denselben Wert, wie bei der Auflösung von Zinn in Ferrichlorid zwischen 0 bis 25° und *Cd* in Jodjodkalium (van Name) zwischen 0° und 35°, für welche $\tau = -23$ ist. Diese Prozesse gehören also in bezug auf die Abhängigkeit von der Temperatur zum selben, ausdrücklich diffusiven Typus.

III. Auflösung von Magnesium in einer wässerigen NH_4Cl-Lösung.

Eine Reihe im hiesigen Laboratorium (von B. Zablocki) ausgeführter Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium in einer NH_4Cl-Lösung konnte zur Klärung der betrachteten Frage dienen.

Experimentelles.

Die Apparatur war im allgemeinen der von M. Centnerszwer und Is. Sachs[1]) benutzten ähnlich, nur in Einzelheiten von ihr abweichend.

Runde Plättchen aus Magnesiumblech ausgeschnitten von 5 cm im Durchmesser wurden in gleicher Weise in einer NH_4Cl-Lösung aktiviert und in einer immer 0·1 norm. NH_4Cl-Lösung aufgelöst, denn die Konzentration des Salzes übt in diesem Prozess einen Einfluss auf die Grösse von k aus. Eine kleine Konzentrationsänderung während der Versuchsdauer ist ohne Bedeutung.

Das Volumen der Flüssigkeit war immer 500 cm³, Δt gleich 5 Minuten. k wurde nach der Formel (1) berechnet, wobei a und x in Kubikzentimeter des ausgeschiedenen Wasserstoffs bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen ausgedrückt sind.

Ergebnisse.

In der folgenden Tabelle 4 sind die Werte von k, wie auch der nach Gleichung

$$k_n^t = (1{\cdot}5 \cdot 10^{-5} n + 3{\cdot}9 \cdot 10^{-3})\,(t + 6) \tag{5c}$$

berechnete Wert k_n^t angegeben.

[1]) M. Centnerszwer und Is. Sachs, Z. physikal. Chem. 87, 692. 1914.

Tabelle 4. Auflösung von Mg in einer NH_4Cl-Lösung.

Nr.	n	k						k_{Mittel}	k_n^t
					Temperatur 15°				
1	200	0·144	0·136	0·139	0·135	0·135	—	0·138	0·145
2	300	(0·151)	0·182	0·184	0·179	0·167	0·171	0·177	0·176
3	400	0·192	0·209	0·210	0·204	0·214	0·203	0·205	0·208
					Temperatur 25°				
4	200	0·208	0·210	0·209	0·212	0·203	—	0·208	0·214
5	300	0·268	0·263	0·256	0·245	—	—	0·258	0·260
6	400	0·318	0·334	0·332	0·310	0·315	—	0·322	0·306
7	600	(0·346)	0·393	0·401	0·394	—	—	0·396	0·400
					Temperatur 30°				
8	200	0·246	0·253	0·256	0·249	0·251	—	0·251	0·258
9	300	0·301	0·319	0·300	0·305	0·303	—	0·306	0·302
10	400	0·357	0·317	0·364	0·364	0·360	—	0·363	0·356
11	600	0·473	0·465	0·464	0·437	0·446	—	0·457	0·464

Der Zusammenhang zwischen k und t für jeden Wert von $n = \text{const}$ ist auf der im Abschnitt IV gegebenen Fig. 3 veranschaulicht.

Es ist bemerkenswert, dass die Beziehung zwischen k und der Temperatur im Bereiche 17·5 bis 40° in den Versuchen von Wildermann[1]) über die Auflösung von Benzoesäure im Wasser genau dieselbe ist, wie sie sich zwischen 15° und 30° für die Auflösung von Magnesium ergibt, und durch die Gleichung

$$k_t = 0{\cdot}123\,(t+6) \tag{3a}$$

dargestellt werden kann, wie es aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

Temperatur	17·5°	31°	30°
k exper.	2·851	4·524	5·756
k_t ber.	2·891	4·551	5·658

Für die Temperatur 1·5° ist jedoch der Wert von k bei Wildermann[2]), ebenso wie bei der Auflösung von Magnesium in NH_4Cl, bedeutend grösser als der berechnete Wert k_t (siehe Tabelle 5), wie es freilich in der Nähe von τ vorauszusehen war (siehe oben S. 440).

Diese beiden Prozesse gehören offenbar in bezug auf den Temperatureinfluss zum selben, von dem oben beschriebenen verschiedenen Typus. — Über die δ-Schicht kann hier nichts Sicheres ausgesprochen werden.

[1]) M. Wildermann, loc. cit.

IV. Über die „Normalapparatur“.

Die Intensität der Rührung, deren Bestimmung bei diffusiv verlaufenden Prozessen so wichtig ist, ist zwar der Tourenzahl des Rührapparates proportional [Gleichung (2)], jedoch für verschiedene Apparatur in verschiedener Weise (Veränderlichkeit des Parameters a). — Dass wirklich für die Auflösungsgeschwindigkeit nicht n sondern die Intensität der Rührung massgebend ist, folgt besonders deutlich aus den Versuchen über die Auflösung von Magnesium, bei früher beschriebenen Bedingungen, jedoch in einer etwas veränderten Apparatur. Der Rührer wurde um 1·6 cm höher gestellt, die an ihm befestigte Platte hatte 7·6 cm (statt 5 cm) im Durchmesser. Die Versuche wurden bei $n = 400$ und $t = 1{\cdot}5°$, 15°, 25° ausgeführt.

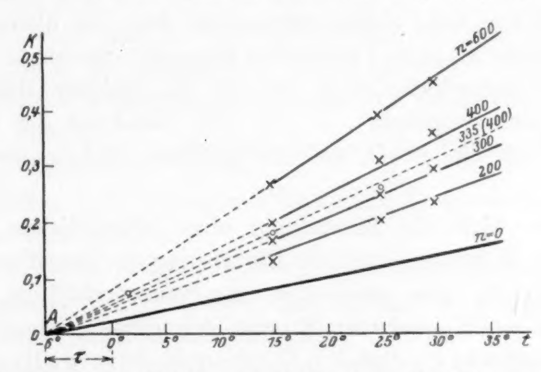


Fig. 3. Auflösungsgeschwindigkeit von Mg in einer NH_4Cl-Lösung als Funktion der Temperatur.

In der Fig. 3 beziehen sich die ausgezogenen Geraden auf den betreffenden Prozess bei der früher gebrauchten Apparatur, die punktierte Gerade auf die erwähnten Messungen bei $n = 400$. Man sieht aber, dass sich diese Gerade vollständig in die Geradenschar einreiht und offenbar der Tourenzahl $n = 335$ des früher gebrauchten Rührers entspricht.

Die Änderung der Eintauchtiefe des Rührers und der Grösse der Plattenfläche setzen sich lediglich zu einer Verminderung der Rührungsintensität zusammen. Der Parameter τ erlitt keine Änderung. Leider ist die Konstanz von C_0 nicht nachgeprüft worden, doch findet sie zweifellos (ebenso wie der Wert b) statt.

Die Resultate der Versuche und die für $n = 335$ nach der Gleichung (5c) berechneten Werte sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. **Derselbe Prozess, wie bei Tabelle 4 angegeben. Veränderte Rührvorrichtung.**

Nr.	t°	k								k_{Mittel}	k^{t}_{335}
1	1·5	0·076	0·078	0·072	0·078	0·068	0·073	0·069	0·070	0·073	0·067
2	1·5	0·078	0·076	0·075	0·077	0·078	0·077	0·073	0·071	0·076	
3	15	0·199	0·215	0·199	0·191	0·192	0·176	0·174	—	0·192	0·187
4	15	0·195	0·185	0·189	0·193	0·184	0·174	0·176	—	0·185	
5	25	0·255	0·266	0·266	0·257	0·297	—	—	—	0·258	0·277
6	25	0·261	0·276	0·279	0·269	0·261	—	—	—	0·269	

Falls $t = \text{const}$, können häufige Beispiele ähnlicher Art aus der Arbeit von A. KLEIN[1]) u. a. entnommen werden (vgl. auch die Fig. 4).

Es wird aus dem obigen erkennbar, dass bei allen ausser der Rührvorrichtung gleichen Umständen folgende Annahmen nahe liegen. 1. Die Lösungsgeschwindigkeit ist nur bei gleicher Rührintensität gleich und auch umgekehrt. 2. Aus der Gleichheit der Konstanten kann man mit Sicherheit auf die gleichen Rührungsbedingungen schliessen.

Hiernach wird die Einstellung einer einheitlichen Skala der Intensität der Rührung durch die Einführung des Begriffes **normaler Rührer** möglich. Das wäre solch eine Rührvorrichtung, mit deren Hilfe die für einen gegebenen Prozess gefundenen Werte von k sich nach dem Ausdruck: $k^{t}_{N} = (A_0 N + C_0)\,(t - \tau)$ in **Intervallen** berechnen lassen.

Es bedeutet: A_0 den für die Normalapparatur von uns gewählten, festgesetzten Parameter A, N die so für jeden Wert von k bestimmte Tourenzahl des Normalrührers.

Der Übergang von n des jeweiligen zu N des normalen Rührers kann in folgender Weise erfolgen.

Wenn die Konstanten eines Prozesses in der jeweiligen und normalen Apparatur — ceteris paribus — durch die Formeln

$$k^{t}_{n_1} = (A\,n_1 + C_0)\,(t - \tau)$$

und

$$k^{t}_{N_1} = (A_0 N_1 + C_0)\,(t - \tau)$$

ausgedrückt, gleich sind, dann ist auch die Intensität der Rührung dieselbe (n_1 entspricht N_1).

---

[1]) A. KLEIN, loc. cit.

Aus der Gleichheit von $k_{n_1}^t$ und $k_{N_1}^t$ folgt

$$\frac{N_1}{n_1} = \frac{A}{A_0} = \mathrm{const} = \varkappa \tag{7}$$

woraus sich

$$N_1 = n_1 \frac{A}{A_0} = \mathrm{const} = \varkappa n \tag{8}$$

berechnet.

$\varkappa =$ Überführungsfaktor von n zu N.

Wenn der Verlauf der Änderung von k mit n nur in einer Temperatur bekannt ist, dann wird

$$N_1 = \frac{a}{a_0} n_1 = \varkappa n_1 \tag{9}$$

sein.

So z. B., wenn man für den untersuchten Prozess der Auflösung von Sn in $FeCl_3$ der Einfachheit wegen $A_0 = 10^{-5}$ setzt (was auch den experimentell ausführbaren Bedingungen entspricht), so ist nach (7) $\varkappa = \frac{A}{A_0} = \frac{1 \cdot 09 \cdot 10^{-5}}{10^{-5}} = 1 \cdot 09$ und nach (8) $N = 1 \cdot 09\, n$.

In ähnlicher Weise kann auch für andere Prozesse eine N-Apparatur (A_0) gewählt werden.

Es wird jedoch möglich eine einheitliche N-Skala der Rührintensität einzustellen und dabei den Parameter A unabhängig von der benutzten Apparatur zu bestimmen.

Dazu genügt es einen einzigen Prozess als einen allgemein angenommenen Normalprozess (A_0 festgesetzt) zu wählen.

Durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante dieses N-Prozesses in der Apparatur, in welcher die Kinetik des betreffenden Prozesses (für den der Parameter A' bzw. a' bekannt ist) untersucht wurde, wird die Tourenzahl N, die denselben Effekt der Rührung wie n in der betreffenden Apparatur hervorruft, bestimmt, nach Gleichung (7) der Faktor $\varkappa$ und dann nach (8) bzw. (9) die von der N-Apparatur abhängigen Parameter A_0' bzw. a_0' berechnet.

Falls sich die Konstante des N-Prozesses in der gegebenen Apparatur nicht bestimmen lässt, ist es doch leicht $\varkappa$ zu finden, wenn man eine Apparatur wählt, in welcher k für den in der gegebenen Apparatur schon untersuchten, wie auch für den N-Prozess bestimmt werden kann.

Es soll bei der Bestimmung von k immer die Identität der charakteristischen Parameter C_0 und τ nachgeprüft werden.

Ich habe vorläufig als einen N-Prozess die Auflösung von Zinn in $FeCl_3$-Lösung gewählt. Setzt man wie oben $A_0 = 10^{-5}$ und also $\varkappa = 1{\cdot}09$, so berechnet sich für den Auflösungsprozess von Cd in $FeCl_3$ in derselben Apparatur, in der Sn untersucht wurde

$$A'_0 = \frac{A'}{\varkappa} = \frac{8{\cdot}1 \cdot 10^{-6}}{1{\cdot}09} = 7{\cdot}4 \cdot 10^{-6}.$$

Mit dem Ziele A'_0 auch für die Auflösung von Mg in NH_4Cl zu bestimmen, habe ich einige Messungen der Lösungsgeschwindigkeit von Zinn in $FeCl_3$ in der bei der Untersuchung von Mg angewendeten Apparatur ausgeführt. Es wurde genau dieselbe Art der Rührung behalten, d. h. der Durchmesser der zum Rührer befestigten Zinnplatte und die Tiefe der Eintauchung.

Leider wurden die erst begonnenen Versuche infolge einer Beschädigung der Apparatur unterbrochen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6. Derselbe Prozess, wie bei Tabelle 1 angegeben. Veränderte Rührvorrichtung.

Nr.	n	k							k_{Mittel}
1	300	0·419	0·384	0·375	0·404	0·392	—	—	0·395
2	300	—	0·387	0·381	0·382	—	—	—	0·384
3	400	0·453	0·516	0·479	0·445	0·496	0·451	—	0·473
4	400	0·455	0·457	0·453	0·469	0·460	0·483	0·452	0·461

Schon diese knappen Daten erweisen, welch ein gewaltiger Unterschied zwischen der hier angewandten Rührungsart und der normalen besteht (vgl. dazu Tabelle 1, denn A sich nur wenig von A_0 unterscheidet).

Der Übergang von n zu N ist in diesem Falle graphisch auf der Fig. 4 veranschaulicht.

Die Geraden MA und MB stellen k des N-Prozesses (Sn in $FeCl_3$) als Funktion von n und N dar, die Geraden $M'A'$ und $M'B'$ eben dasselbe für die Auflösung von Mg in NH_4Cl.

Der Parameter b_{25} blieb unverändert.

Der Übergang z. B. von $n = 400$ — Punkt A' — zu entsprechenden $N = 700$ — Punkt B' — folgt durch die Punkte A und B, welche den Konstanten k_n und k_N für den N-Prozess entsprechen.

Aus der Figur kann $\varkappa$ annähernd als das Verhältnis z. B. $\frac{700}{400} = 1{\cdot}75$ und dann $A'_0 = \frac{1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}}{1{\cdot}75} = 0{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$ berechnet werden.

Wie aus den Erwägungen dieses Abschnittes ersichtlich ist, kann eine Untersuchung vieler kinetischer Vorgänge in heterogenen Systemen in einheitlichen Rührungsbedingungen gedacht werden. Der Parameter A_0' wird für den Prozess charakteristisch, unabhängig von der Apparatur.

Die Bestimmung der Parameter A_0', C_0 und τ (zu der eine Vereinheitlichung der Versuchsmethodik und der Berechnungsweise von k unbedingt nötig ist)[1]) hätte vielleicht eine Vergleichung dieser Vorgänge erleichtern können.

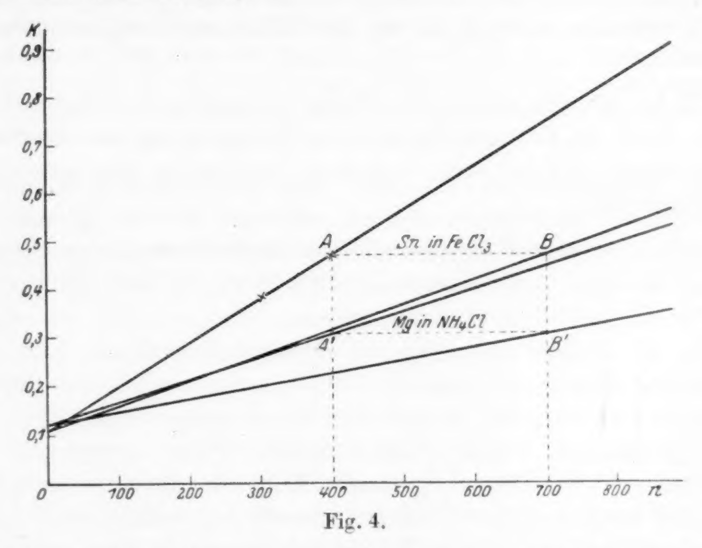


Fig. 4.

Diese Arbeit bildet nur einen Beitrag zur Erläuterung des erwähnten Problems und sollte zur Prüfung des einzuschlagenden Verfahrens dienen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Auflösung einiger Metalle in wässerigen Salzlösungen untersucht und die Proportionalität zwischen der Auflösungs- und Rührgeschwindigkeit bestätigt, sowie auch ein Zusammenhang zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit und der Temperatur festgestellt.

Der Temperaturkoeffizient ist von der Rührungsintensität unabhängig.

Die obigen Verhältnisse können durch die Gleichung:

$$k = (An + C_0)(t - \tau)$$

[1]) Vgl. M. Centnerszwer, Z. physikal. Chem. **141**, 297. 1929.

ausgedrückt werden, worin: k = Geschwindigkeitskonstante, n = Umdrehungszahl des Rührers, t = Temperatur, C_0 und τ = Parameter, die für den Prozess bzw. Prozesstypus unabhängig von der Apparatur charakteristisch sind. Der Parameter A hängt von der Art des Prozesses wie auch von der Apparatur ab.

Die Einführung des Begriffes Normalrührer erlaubt eine einheitliche Skala der Intensität der Rührung aufzustellen und den Parameter A von der Apparatur unabhängig zu machen. Mit Hilfe dieser Skala wird eine Untersuchung kinetischer Prozesse in heterogenen Systemen unabhängig von der Rührvorrichtung möglich.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Edward Bekier für die Anregung zur Ausführung dieser Arbeit und mir stets erwiesenes Wohlwollen den besten Dank auszusprechen.

Wilna, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Zur Theorie der isomorphen Fortwachsung (orientierter Ausscheidung) von Ionenkristallen aufeinander[1].

Von

I. N. Stranski.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 5. 29.)

Es wird ein Verfahren zur Berechnung der Übersättigung, bei welcher sich ein Ionenkristall aus Lösung über einen mit ihm isomorphen Ionenkristall ausscheidet, für den Fall, dass beide Kristalle dem einfachen Typ AB angehören und sich nur durch die Ladungen der sie aufbauenden Ionen unterscheiden, angegeben und besprochen. Es werden auch andere mit der isomorphen Fortwachsung in engem Zusammenhang stehende Vorgänge behandelt.

Von W. Kossel[2]) und vom Verfasser[3]) ist unabhängig voneinander gezeigt worden, dass den Abtrennungsarbeiten der einzelnen Kristallbausteine an der Kristalloberfläche (die Arbeit, um einen Baustein von der ihm an der Oberfläche zugehörenden Lage bis ins Unendliche zu entfernen) eine ausschlaggebende Rolle bei den Wachstums- und Auflösungsvorgängen an Kristallen zufällt. Je grösser nämlich diese Abtrennungsarbeit ist, desto unwahrscheinlicher ist beim Auflösungsvorgang die Abtrennung des betreffenden Bausteins, und umgekehrt, desto wahrscheinlicher dessen Anlagerung beim Wachstumsvorgang. Diese Auffassung, konsequent durchgeführt, stimmt überraschend gut überein mit den wenigen sicheren Versuchsergebnissen beim Wachstum der $NaCl$-Kristalle, welche hauptsächlich von K. Spangenberg[4]) und seinem Schüler A. Neuhaus[5]) ausgeführt sind.

Als nächster Schritt erscheint die Aufgabe, dieselbe Auffassung auch auf solche Vorgänge auszudehnen, die mit dem Wachstum von reinen Kristallen engstens verknüpft sind. Ein derartiger Vorgang ist zweifellos das Auskristallisieren eines chemischen Individuums über

[1]) Derselbe Gegenstand ist ausführlicher im Jahrb. d. Univ. Sofia **25**, Phys.-math. Fak. **2**, **113**. 1928 bis 1929 behandelt worden. Wegen Einzelheiten sei auf diese Arbeit verwiesen. [2]) W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1927, 135. Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, 1. Vortrag. Leipzig 1928. [3]) I. N. Stranski, Jahrb. d. Univ. Sofia **24**, Phys.-math. Fak. **2**, 297. 1927 bis 1928. Z. physikal. Chem. **136**, 259. 1928. [4]) K. Spangenberg, Neues Jahrb. f. Min., Mügge-Festband **57**, Abt. A, 1197. 1928. [5]) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. **68**, 15. 1928.

dem Kristall eines anderen Individuums. In diesem Falle übernimmt der Kristall des zweiten Individuums die Rolle eines Kristallkeims.

Von allen hierher gehörenden Fällen zeichnen sich durch ihre Einfachheit diejenigen aus, bei welchen sowohl der als Wachstumsunterlage dienende, wie auch der sich abscheidende Kristall isomorph sind, d. h. einen gleichen chemischen und kristallographischen Typ und übereinstimmende Gitterabstände haben. Dies sind zur Zeit die einzigen Fälle, die ein näheres theoretisches Eingehen gestatten.

1. Es sei einfachheitshalber ein Ionenkristall vom Typ AB gegeben, welcher von Flächen mit minimaler spezifischer Oberflächenenergie umgeben ist (z. B. beim $NaCl$-Kristall die Würfelflächen). Im folgenden sollen die Ionen dieses Kristalls mit $Kt^{\cdot\cdot}$ (für das Kation) und mit An'' (für das Anion) bezeichnet sein. Weiter sollen in der Kristallumgebung auch Ionen (oder Molekeln) vorhanden sein, welche bis auf die Ionenladungen gänzlich übereinstimmende Kristalle mit dem zuerst gegebenen bilden können. Diese Ionen sollen passend mit $Kt^{\cdot}$ und An' bezeichnet sein. Fürs erste soll noch die Bildung von Mischkristallen ausgeschlossen sein.

Die Gründe, welche uns zu dem Schluss führen, dass beim Wachstumsvorgang am $NaCl$-Kristall sich die Ionen über die Würfelfläche vorwiegend in der Weise anlagern, dass sie sogenannte zweidimensionale Kristallkeime bilden[1], müssen zweifellos auch hier bei der Anlagerung von $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen über die $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristalloberfläche bestehen. Der einzige Unterschied besteht nämlich darin, dass in dem hier betrachteten Falle die unteren Ionen bezüglich der wachsenden Netzebene durch andere ersetzt sind, ohne dass dadurch eine Gitteränderung eintritt. Demnach wird man bis zum vollständigen Ausbau oder bis kurz vor der vollständigen Auflösung der einmal begonnenen bzw angegriffenen, aus fremden Ionen bestehenden Netzebene — wir bezeichnen sie einfach als Adsorptionsschicht — mit einer weitgehend konstant bleibenden Abtrennungsarbeit, und da die Konzentration in der Netzebene selbst ebenfalls konstant bleibt, also auch mit einer konstant bleibenden Gleichgewichtskonzentration der fremden Ionen in der Kristallumgebung rechnen können[2]. Es sei noch ausdrücklich

---

[1]) Vgl. I. N. Stranski, loc. cit., S. 272. [2]) Diese Verhältnisse sind in der Boltzmannschen Gleichung $C_a = C \cdot e^{\frac{\varphi}{k \cdot T}}$ enthalten. Hierin bedeuten dann C_a und C die Konzentrationen der $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen an der $Kt^{\cdot\cdot}$-An''-Kristallober-

bemerkt, dass selbstverständlich auch diese Adsorptionsschichten vorwiegend an bestimmten Stellen beginnen bzw. angegriffen werden müssen (am $NaCl$-Würfel an den Würfelecken und eventuell noch an den Kanten, kaum aber über der Flächenmitte).

Ist auf eine solche Weise die Ausbildung einer ersten Adsorptionsschicht geschehen, so kann zunächst rein formal auch die Möglichkeit für die Bildung einer zweiten und noch höheren Adsorptionsschicht diskutiert werden. Einer jeden dieser Adsorptionsschichten muss man eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration in der den Kristall umgebenden Lösung zuschreiben. Der Unterschied zwischen dem Wachstumsvorgang bei einem reinen Kristall und dem hier betrachteten Vorgang wird nun darin bestehen, dass während beim ersten Vorgang alle einander folgenden Netzebenen die gleiche Löslichkeit besitzen, hier die Löslichkeiten der aufeinander folgenden Adsorptionsschichten hingegen verschieden sind, da die zugehörenden konstanten Abtrennungsarbeiten im allgemeinen unter sich verschieden sein werden.

Es sei mit C_n die Löslichkeit der $n$ten Adsorptionsschicht und mit C_∞ die Löslichkeit des reinen $Kt^{\cdot}An'$-Kristalls bezeichnet. Ferner sei mit φ_n die Energieabnahme bei der Anlagerung eines Ions aus der Kristallumgebung an der $n$ten Adsorptionsschicht bezeichnet. Da für grosses n $C_n = C_\infty$ (praktisch ist stets schon $C_3 = C_\infty$), so sind ganz allgemein nur zwei Möglichkeiten vorhanden: entweder ist

$$C_1 \leqq C_2 \leqq C_3 \leqq \ldots \leqq C_\infty$$

und

$$\varphi_1 \geqq \varphi_2 \geqq \varphi_3 \geqq \ldots \geqq \varphi_\infty,$$

oder aber es gibt wenigstens eine Adsorptionsschicht (die $m$te), deren Löslichkeit grösser als C_∞ ist, d. h. $C_m > C_\infty$ und $\varphi_m < \varphi_\infty$.

Im ersten Falle bei einer Konzentration der $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen in der Umgebung gleich C_∞ muss der $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristall sich mit einer gewissen Anzahl Adsorptionsschichten umhüllen, und bei einer Konzentration, die grösser als C_∞ ist, wird er einfach die Übersättigung aufheben. Im zweiten Falle sollte die Ausscheidung von $Kt^{\cdot}An'$ über den $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristall erst von einer gewissen Übersättigung aufwärts in praktisch endlicher Zeit auftreten können. Die Grundannahme besteht nun darin, dass die Konzentration, bei welcher diese Ausscheidung eintritt, gleich der maximalen Löslichkeit, die eine Adsorptionsschicht haben kann, gesetzt wird.

fläche und in der Umgebung, φ die Energieabnahme pro Ion (Molekel) bei der Anlagerung, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur.

Einer besseren Übersicht halber seien hier einige Ergebnisse zusammengestellt, deren Begründung erst aus dem weiteren zu ersehen sein wird. So ist das Zustandekommen eines gleichmässigen allseitigen Auskristallisierens eines Individuums über den Kristall eines anderen nur für den ersten Fall wahrscheinlich, also wenn das Ausscheiden von $Kt^{\cdot}An'$ über den $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristall bei jeder beliebig kleinen Übersättigung geschieht. Ist andererseits die Ladung der $Kt^{\cdot\cdot}$- und An''-Ionen grösser als diejenigen von $Kt^{\cdot}$ und An', so wird meistens $C_1 \ll C_\infty$ und es kann praktisch nur $C_2 > C_\infty$ sein. Ist hingegen die Ladung der $Kt^{\cdot\cdot}$- und An''-Ionen kleiner als diejenigen von $Kt^{\cdot}$ und An', so ist $m = 1$ und $C_2 \leqq C_\infty$. Der letzte Fall bietet jedoch nur theoretisches Interesse. Von praktischer Bedeutung sind allein die Fälle, bei welchen die Ladung der $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen, abgesehen vom Vorzeichen, gleich ε und diejenige der $Kt^{\cdot\cdot}$- und An''-Ionen gleich 2ε ist (ε ist die Elektronenladung). Der Fall, in welchem die $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen eine gleiche Ladung wie die $Kt^{\cdot\cdot}$- und An''-Ionen besitzen, wenn auch augenscheinlich der einfachste (hier ist $C_2 \sim C_3 = C_\infty$, d. h. nur C_1 kann praktisch verschieden von C_∞ sein), ist kaum realisierbar, da gerade hier die Bedingungen zum Vorhandensein von lückenlosen Reihen von Mischkristallen am günstigsten und ihre Löslichkeit von gleicher Grössenordnung sind.

2. Hier soll der Fall ausführlicher behandelt werden, dass die Kristalle dem $NaCl$-Typ angehören und aus Ionen mit doppelter ($Kt^{\cdot\cdot}An''$) bzw. einfacher Ladung ($Kt^{\cdot}An'$) bestehen. In Fig. 1 ist rein schematisch der Querschnitt eines $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristalls abgebildet, welcher an seiner Oberfläche $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen adsorbiert hat.

Es sollen weiter der $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristall und die $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen sich in einem Lösungsmittel befinden (letztere in vollständig dissoziierten Zustand), in welchem der $Kt^{\cdot}An'$-Kristall nur wenig und der $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristall praktisch unlöslich ist. Durch letztere Bedingung wird auch die Frage, ob Mischkristalle zwischen $Kt^{\cdot}An'$ und $Kt^{\cdot\cdot}An''$ möglich sind, für das Folgende belanglos.

Die $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen können sich auf der $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristalloberfläche niederschlagen, was man sich in der oben geschilderten Weise vorzustellen hat. Da die Ladungen der $Kt^{\cdot}$- und An''-Ionen doppelt so gross wie die der $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen sind, so werden letztere über die $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristalloberfläche stärker elektrostatisch gebunden sein als über die entsprechende $Kt^{\cdot}An'$-Kristalloberfläche. Daher muss die Löslichkeit der als erste Adsorptionsschicht ange-

lagerten $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen an der $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristalloberfläche kleiner ausfallen, als diejenige des reinen $Kt^{\cdot}An'$-Kristalls[1]).

Anders gestalten sich die Verhältnisse bei der zweiten Adsorptionsschicht. Hier kommt ein $Kt^{\cdot}$ wie im reinen $Kt^{\cdot}An'$-Kristall über ein An' und ein An' über ein $Kt^{\cdot}$ zu stehen. Der einzige Unterschied zwischen dem Zustand eines Ions der zweiten Adsorptionsschicht und dem Zustand eines gleichen Ions auf der Oberfläche des reinen $Kt^{\cdot}An'$-Kristalls besteht darin, dass, während bei dem reinen $Kt^{\cdot}An'$-Kristall alle tiefer liegenden Ebenen gleichfalls von denselben Ionen besetzt sind, in dem hier betrachteten Falle die zweittiefere und die noch tiefer liegenden Ebenen, von der zweiten Adsorptionsschicht am $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristall ge-

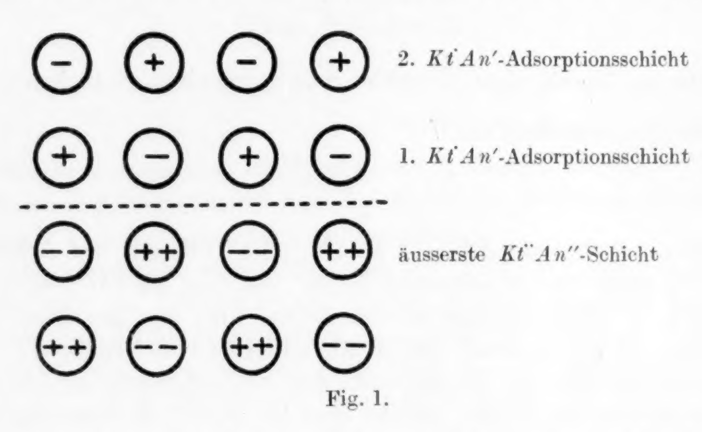


Fig. 1.

rechnet, aus doppelt geladenen Ionen bestehen. Demzufolge kommt ein $\frac{Kt^{\cdot}}{An'}$ der zweiten Adsorptionsschicht gerade über ein $\frac{Kt^{\cdot\cdot}}{An''}$ in der ihm am nächsten kommenden $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristallfläche zu stehen. Die Abstossung durch die zweittiefere Ebene wird also hier grösser sein als beim reinen $Kt^{\cdot}An'$-Kristall. Es wird aber auch die Anziehung seitens der ersten unteren Schicht (die erste Adsorptionsschicht) kleiner sein, da die Ionen der letzteren entsprechend polarisiert sein

[1]) Die Löslichkeitsfrage der Ionenkristalle ist übrigens sicherlich ziemlich kompliziert. K. Fajans (Naturwiss. **9**, 729. 1921) hat gezeigt, jedoch nur für die Alkalihaloide, dass die Löslichkeit parallel mit der Differenz zwischen den Hydratationswärmen der den Kristall bildenden Ionen anwächst. Es sei hier ausdrücklich bemerkt, dass im folgenden die durch die Hydratationsvorgänge bedingte Unsicherheit weitgehend dadurch vermieden wird, dass der Ausrechnung der Übersättigung die zweite Schicht zugrunde liegt.

werden durch die Ionen des $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristalls. Letztere Wirkung ist sogar durchweg die bedeutend grössere. Danach wird die Löslichkeit der zweiten Adsorptionsschicht grösser sein als die des $Kt^{\cdot}An'$-Kristalls.

Für die Löslichkeit einer dritten Adsorptionsschicht wird wiederum ein etwas kleinerer Wert als C_∞ herauskommen, und so fortfahrend, werden für die folgenden Adsorptionsschichten stets abwechselnd grössere und kleinere Löslichkeiten erhalten, je nachdem der Schicht eine gerade oder ungerade Zahl der Reihe nach zukommt. Die Differenz $C_n - C_\infty$ wird aber mit wachsendem n stark gegen Null konvergieren. Man erhält so folgende Abstufung:

$$C_2 > C_3 \sim C_\infty \gg C_1.$$

Für die Verhältnisse $\frac{C_n}{C_\infty}$ erhält man durch einen einfachen Kreisprozess den angenäherten Wert:

$$\frac{C_\infty}{C_n} = e^{\frac{\Delta A_n - \Delta A'_n}{2RT}}.$$

Hierin bedeuten: $\Delta A_n (= 2N \cdot \Delta \varphi_n)$ die Differenz der Arbeiten, die nötig sind, um ein Grammol $Kt^{\cdot}An'$ von dem als $n$te Schicht an dem $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristall adsorbierten $Kt^{\cdot}An'$ und von der Oberfläche des reinen $Kt^{\cdot}An'$-Kristalls bis ins Unendliche zu entfernen; $\Delta A'_n$ entsprechend die Differenz der Arbeiten, die zur Entfernung der Lösungsmittelmolekeln nötig sind, welche über die $(n-1)$-te bzw. die n-te $Kt^{\cdot}An'$-Adsorptionsschicht am $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristall angelagert sind und eine gleiche Fläche wie ein Grammol $Kt^{\cdot}An'$ bedecken; R ist die Gaskonstante und N die Loschmidtsche Zahl.

Zur Bequemlichkeit soll ΔA_n noch in folgende Glieder eingeteilt sein:

$$\Delta A_n = 2N(\Delta \varphi_{sn} + \Delta \varphi_{bn} + \Delta \varphi_{dn}).$$

Hierin bedeuten: φ_{sn} den elektrostatischen Anteil der Abtrennungsarbeit eines Ions der n-ten Adsorptionsschicht; φ_{bn} den Anteil der Bornschen Abstossung; φ_{dn} den Anteil der Ionendeformation; $\Delta \varphi_{sn}$, $\Delta \varphi_{bn}$, $\Delta \varphi_{dn}$ die Differenzen zwischen φ_{sn}, φ_{bn}, φ_{dn} und den entsprechenden Grössen für die oberste Netzebene des $Kt^{\cdot}An'$-Kristalls.

Da nur $\Delta \varphi_{b_1}$ einen praktisch von Null verschiedenen Wert haben wird (nur bei der ersten Adsorptionsschicht grenzen die $Kt^{\cdot}$- und An'-Ionen, wenn auch einseitig, an $Kt^{\cdot\cdot}An''$), so sollen die Glieder $\Delta \varphi_{bn}$ im folgenden ganz vernachlässigt werden.

Nach E. MADELUNG[1]) ergibt sich:

$$\Delta\varphi_{S_1} = 0{\cdot}1324\,\frac{\varepsilon^2}{\delta},$$

$$\Delta\varphi_{S_2} = -\,0{\cdot}0017\,\frac{\varepsilon^2}{\delta},$$

$$\Delta\varphi_{S_3} = 0{\cdot}000018\,\frac{\varepsilon^2}{\delta},$$

wo δ die Gitterkonstante ist.

Andererseits ergibt sich nach einer Überschlagsrechnung, welche sich hauptsächlich auf die Arbeiten von M. BORN[2]) und dessen Schülern bezieht:

$$\Delta\varphi_{d_1} = \mathfrak{E}^2(\alpha_{Kt^{\cdot}} + \alpha_{An'} - \alpha_{Kt^{\cdot\cdot}} - \alpha_{An''}),$$

$$\Delta\varphi_{d_2} = -\,\frac{3}{4}\,\mathfrak{E}^2(\alpha_{Kt^{\cdot}} + \alpha_{An'}),$$

$$\Delta\varphi_{d_3} \sim 0.$$

Hierin bedeuten: $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke für einen Gitterpunkt an der Würfelfläche eines Kristalls vom *NaCl*-Typ mit Ionenladungen ε; α die Ionendeformierbarkeiten.

Als Beispiel soll an Stelle von *Kt˙˙An″ PbS*, an Stelle von *Kt˙An′ NaBr* und als Lösungsmittel Wasser genommen werden. Nach M. BORN und W. HEISENBERG[3]) ist $\alpha_{Na^{\cdot}} = 0{\cdot}21 \cdot 10^{-24}$, $\alpha_{Br'} = 4{\cdot}17 \cdot 10^{-24}$, $\alpha_{S''} = 7{\cdot}25 \cdot 10^{-24}$ cm³. Setzt man noch $\alpha_{Pb^{\cdot\cdot}} = 2 \cdot 10^{-24}$ cm³ [4]) und $\delta_{PbS} = \delta_{NaBr} = 5{\cdot}92 \cdot 10^{-8}$ cm³ [5]), so erhält man für die Grössen $\Delta\varphi_{d_n}$:

$$\Delta\varphi_{d_1} = -\,1{\cdot}253 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{Erg},$$

$$\Delta\varphi_{d_2} = -\,0{\cdot}846 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{Erg}$$

und für die Grössen ΔA_n:

$$\Delta A_1{}^{6)} \sim 4{\cdot}7 \cdot 10^{11}\,\mathrm{Erg},$$

$$\Delta A_2 = -\,1{\cdot}104 \cdot 10^{11}\,\mathrm{Erg}.$$

---

[1]) E. MADELUNG, Physikal. Ztschr. **19**, 524. 1918. [2]) Es sei hier auf folgende Arbeiten verwiesen: M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Physik **23**, 388. 1924. **26**, 196. 1924. H. KORNFELD, Z. Physik **26**, 205. 1924. G. HECKMANN, Z. Kristallogr. **61**, 250. 1925. Z. Physik **31**, 219. 1925. F. HUND, Z. Physik **31**, 81. 1925. **32**, 1. 1925. **34**, 833. 1925. J. BIEMÜLLER, Z. Physik **38**, 759. 1926. [3]) M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Physik **23**, 401. 1924. [4]) $\alpha_{Pb^{\cdot\cdot}}$ ist mir unbekannt, es kann jedoch näherungsweise gleich $\alpha_{Hg^{\cdot\cdot}}$ gesetzt werden, das nach K. FAJANS und G. JOOS (Z. Physik **23**, 1. 1924) $2 \cdot 10^{-24}$ cm³ beträgt. [5]) Nach P. P. EWALD (Handb. d. Phys., herausgegeben von H. GEIGER und K. SCHEEL, Bd. 24, S. 334. Berlin 1927) ist $\delta_{NaBr} = 5{\cdot}936$, $\delta_{PbS} = 5{\cdot}91 \cdot 10^{-8}$ cm. Hier wird durchschnittlich mit $5{\cdot}92 \cdot 10^{-8}$ cm gerechnet. [6]) ΔA_1 ist nur in ganz grober Annäherung ge-

Um nun das Verhältnis $\frac{C_2}{C_\infty}$ für Wasser als Lösungsmittel zu bestimmen, muss noch der Wert von $\Delta A_2'$ bekannt sein. Die Bestimmung von $\Delta A_2'$ auf einen ähnlichen Weg und mit einer gleichen Annäherung stösst zur Zeit noch auf grosse Schwierigkeiten. Um die Rechnung trotzdem zu einem vorläufigen Ende zu führen, soll ein ursprünglich von NERNST[1]) angegebener Weg beschritten werden. Es sei nämlich

$$\Delta A_n - \Delta A_n' = \frac{\Delta A_n}{D}$$

gesetzt, wo D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Dann erhält man für $T = 330^\circ$ (unterhalb 51° C kristallisiert $NaBr$ mit zwei Molekeln Wasser) und $D = 81$:

$$\frac{C_2}{C_\infty} = e^{0{\cdot}026} \sim 1{\cdot}03,$$

d. h. die Konzentration der $NaBr$-Lösung muss um rund 3% grösser sein als die gesättigte, damit sich $NaBr$ aus der Lösung über einen PbS-Kristall ausscheiden kann.

Dieser Wert stimmt grössenordnungsmässig gut mit den Übersättigungen überein, welche experimentell gefunden werden[2]). Viel mehr darf man aber auch nicht erwarten, da er nur das Resultat einer Überschlagsrechnung ist.

3. Nach dem hier angenommenen Mechanismus für das Ausscheiden eines Individuums über den Kristall eines anderen, soweit beide Kristalle einen gleichen chemischen und kristallographischen Typ und übereinstimmende Gitterabstände besitzen, ist die Konzentration, bei welcher die Ausscheidung eintritt, gleich der Löslichkeit derjenigen Adsorptionsschicht, welcher die grösste Löslichkeit zukommt. Gegen die auf solche Weise ermittelten Übersättigungen, abgesehen von den rechnerischen Ungenauigkeiten, bestehen noch andere Bedenken, welche engstens mit den Fragen des Kristallwachstums verbunden sind. Letztere sind prinzipiell die bedeutenderen.

---

geben, da hier $\Delta\varphi_{b1} \neq 0$ unberücksichtigt geblieben ist. Ausserdem ist bei diesem Beispiel freilich das $NaBr$ reichlich gelöst im Wasser und zwischen den Bausteinen des PbS-Kristalls kommen sicherlich, wenn auch vielleicht nur vorübergehend, Bindungen zustande, die keineswegs von rein heteropolarer Natur sind und deshalb eine Verkleinerung der effektiven Ionenladungen mit sich führen.

[1]) W. NERNST, Z. physikal. Chem. **13**, 531. 1894.

[2]) Vgl. die folgende Abhandlung.

Es sei die $m$te Schicht diejenige mit maximaler Löslichkeit. Damit die Grundannahme auch tatsächlich zutrifft, kommt es dann nur darauf an, ob für eine geringere Konzentration als C_m die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich ein zweischichtiger Keim (bestehend aus einer $m$ten und $(m+1)$ten Schicht) bildet, praktisch gleich Null ist. Wenn auch dies als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist, so darf man immerhin nicht diese Möglichkeit ausser acht lassen, wodurch aber die auf diese Weise berechneten Übersättigungen nur als obere Grenzen gelten dürfen.

Ganz unabhängig davon, ob die Ausscheidung bei einer kleineren Konzentration als C_m eintreten kann oder nicht, aus der hier gegebenen Auffassung dieser Vorgänge folgt jedenfalls noch, dass in allen denjenigen Fällen, in welchen eine Adsorptionsschicht mit grösserer Löslichkeit als C_∞ existiert, die Ausscheidung an vereinzelten, untereinander getrennten Stellen geschehen muss; ein gleichmässiges und gleichzeitig über die ganze Kristalloberfläche fortschreitendes Wachstum erscheint als äusserst unwahrscheinlich. Nach dem obigen ist nämlich die Lösung vom Augenblick der Bildung einer $(m+1)$ten Schicht gegenüber derselben übersättigt. Ist die Konzentration der Umgebung kleiner als C_m, so ist die $m$te Schicht sowieso nur das Ergebnis einer lokalen Übersättigung gewesen, so dass nur ein zufällig entstandenes $(m+1)$-schichtiges Kriställchen weiterwachsen kann. Ist die Konzentration in der Umgebung gleich C_m, so wird wenigstens in der nächsten Umgebung der sich gebildeten $(m+1)$ten Schicht die Konzentration unterhalb C_m fallen, das Wachstum der $m$ten Schicht wird aufhören oder gar zurückgehen. Die $(m+1)$te Schicht wird jedenfalls in Kürze die $m$te Schicht, soviel von ihr übrig geblieben ist, vollständig überdecken. Die Wärmetönung des Prozesses wird ebenfalls dazu beitragen.

Der diskreten Ausscheidung der Kriställchen kommt aber auch eine Bedeutung als Methode zur Erforschung der Wachstumserscheinungen an Kristallen zu. Die Stellen, an welchen die Kriställchen erscheinen, werden nämlich zugleich Stellen von maximaler Wahrscheinlichkeit zur Bildung der elementaren Netzebenen sein.

4. Ein besonderes Interesse bietet die Ausscheidung von $NaNO_3$ über Kalkspat. Trotzdem hier die Anionen in beiden Kristallen komplex sind, müssen doch näherungsweise die gleichen Beziehungen gelten wie bei den Ionenkristallen vom einfachen Typ AB. Das Interessante hierbei ist, dass trotzdem die $Ca^{\cdot\cdot}$- und CO_3''-Ionen eine

doppelte und die Na- und NO_3'-Ionen eine einfache Ladung besitzen, sowohl $\Delta\varphi_{S_1}$, wie auch $\Delta\varphi_{S_2}$ positiv sind ($\Delta\varphi_{S_3} \sim 0$). Nach der Methode von MADELUNG[1]) erhält man nämlich für den Winkel $\varphi = 78°$[2]):

$$\Delta\varphi_{S_2} = 0{\cdot}0029\,\frac{\varepsilon^2}{\delta}\,.$$

Sollte es demnach statthaft sein, die Ionendeformationen bei der Ausrechnung der Übersättigungen zu vernachlässigen, so müssten die Kalkspatkristalle jede beliebig kleine Übersättigung von $NaNO_3$-Lösungen aufheben. Da letzteres nicht zutrifft, so ist es gerechtfertigt, umgekehrt den Schluss zu ziehen, dass der Ionendeformation wenigstens in diesem Falle eine wesentliche Rolle für das Auftreten der Übersättigungen zufällt.

Die Ionendeformierbarkeiten sind durchweg hinreichend gross, um das Vorzeichen der Glieder ΔA_n (bei $n \geqq 2$) zu bedingen. Daraus folgen die in Abschn. 1 zusammengestellten Ergebnisse.

5. Bei den Untersuchungen in den vorangehenden Abschnitten wurde die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen zwischen $Kt^{\cdot\cdot}An''$- und $Kt^{\cdot}An'$-Kristallen, die sich nur durch die Ionenladungen voneinander unterscheiden, ausgeschlossen oder aber die Systeme wurden so gewählt, dass diese Möglichkeit für die behandelten Vorgänge unberücksichtigt bleiben konnte.

Die Frage nach der Möglichkeit von solchen Mischkristallen wurde von H. G. GRIMM[3]) aufgeworfen und von ihm als durchaus möglich angenommen. GRIMM denkt auch dafür im System $BaSO_4 . KMnO_4$ ein Beispiel gefunden zu haben[4]).

Später erschienen die Arbeiten von D. BALAREW[5]), welcher die Versuche von GRIMM hinsichtlich dieses Systems wiederholt und behauptet, dass beim genügend langsam geführten Auskristallisieren (Diffusion durch poröse Gefässe) die erhaltenen Kristalle nach dem Auswaschen mit Schwefel- und Oxalsäure fast kein $KMnO_4$ mehr ent-

[1]) E. MADELUNG, loc. cit. Wegen der hierbei zu machenden Umänderungen sei auf Jahrb. d. Univ. Sofia **25**, Physik.-math. Fak. **2**, 129. 1928 bis 1929 hingewiesen. [2]) Nach P. P. EWALD (Handb. d. Phys., herausgegeben von H. GEIGER und K. SCHEEL, Bd. 24, S. 348. Berlin 1927) ist $\varphi_{CaCO_3} = 78°\,5'$ und $\varphi_{NaNO_3} = 77°\,18'$. Hier ist mit rund 78° gerechnet worden. [3]) H. G. GRIMM und G. WAGNER, Z. Elektrochem. **30**, 467. 1924. Z. physikal. Chem. **132**, 147. 1928. [4]) Vgl. auch F. HÜTTIG und E. MENZEL, Z. analyt. Chem. **68**, 342. 1926. [5]) D. BALAREW, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **156**, 301. 1926. **162**, 344. 1927. **163**, 141. 1927. **165**, 193. 1927. **167**, 237. 1927. **168**, 154, 292. 1927. **169**, 252. 1928. **174**, 295. 1928.

halten. Nach BALAREW bestehen die von GRIMM als Mischkristalle angenommenen Kristalle aus $BaSO_4$-Kristallen, die auf irgendeine, in seinen Arbeiten nicht eindeutig angegebene Weise $KMnO_4$ adsorbiert haben.

Nachträglich erschienen noch die Arbeiten von W. GEILMANN und E. WÜNNENBERG[1]) und von Z. KARAOGLANOW[2]), durch welche eher die Annahme von GRIMM bestätigt wird und die experimentellen Ergebnisse von BALAREW vollkommen in Zweifel gestellt werden.

GEILMANN und WÜNNENBERG haben gewiss die langsamsten Auskristallisierungen von $BaSO_4$ in Gegenwart von $KMnO_4$ ausgeführt (die einzelnen Versuche haben bis 6 Monate gedauert), und erhalten $BaSO_4$-Kristallskelette, stark durch $KMnO_4$ gefärbt, welches sie auch nach langandauerndem Auswaschen mit Schwefel- und Oxalsäure nicht abgeben. KARAOGLANOW führt ebenfalls verschiedene Versuchsreihen aus (ein Teil davon ist möglichst den spärlichen BALAREWschen Angaben angepasst), aus welchen er den Schluss zieht, dass die $BaSO_4$-Kristalle um so reicher an $KMnO_4$ (bis 20%) sind, je langsamer die Auskristallisierung geführt worden ist, d. h. gerade das Gegenteil der von BALAREW erhaltenen Ergebnisse[3]).

Die BALAREWschen Ergebnisse erscheinen demnach als höchst zweifelhaft. Trotzdem ist aber die Annahme von GRIMM mit dem einzigen Beispiel, welches immerhin noch weiterer Aufklärung bedarf, nicht als genügend gesichert zu betrachten.

Die Erklärung des Zustandekommens der GRIMMschen Mischkristalle stösst aber auf gewisse theoretische Schwierigkeiten, welche hier in Kürze erwähnt werden sollen. Es ist nämlich ein genügend langsam geführter Aufbau eines solchen Kristalls durchaus nicht denkbar. Vielmehr führt jede Betrachtung der sich hier abspielenden elementaren Anlagerungsvorgänge der Ionen zu einer irreversiblen Bildung von äusserst kleinen $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kriställchen, welche durch einionige $Kt^{\cdot}An'$-Schichten umwickelt sind. Da andererseits die Wirkung der eingeschlossenen fremden Ionen (z. B. eines $Kt^{\cdot\cdot}$- oder An''-Ions im $Kt^{\cdot}An'$-Gitter) sich nicht nur auf die nächsten Nachbarionen erstreckt, sondern viel weiter reicht, so wird eine regellose Verteilung der Ionen in einem derartigen Mischkristall unbedingt bedeutende De-

[1]) W. GEILMANN und E. WÜNNENBERG, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **159**, 271. 1927. [2]) Z. KARAOGLANOW, Jahrb. d. Univ. Sofia **23**, Physik.-math. Fak. **2**, 147. 1926 bis 1927. [3]) Es sei hierbei noch besonders auf H. G. GRIMM und G. WAGNER (Z. physikal. Chem. **132**, 147. 1928) verwiesen.

formationen verursachen, die kaum mit einem regelmässigen Kristallbau zu vereinbaren wären.

Bei den Kristallen vom $NaCl$-Typ sind nur zwei, und zwar geordnete Verteilungen möglich, bei welchen keine Gitterdeformationen auftreten. Sie sind dadurch gegeben, dass die Salze $Kt^{\cdot}An'$ und $Kt^{\cdot\cdot}An''$ jedes für sich einionige Würfel- bzw. Rhombendodekaedernetzebenen bilden, die sich abwechselnd übereinander schichten. In beiden Fällen sind die Salze aber in äquimolekularen Verhältnissen vertreten. Zur Zeit hat es noch keinen Sinn, andere Kombinationen zu erwähnen, bei welchen den nun auftretenden Deformationen ein möglichst geringer Betrag zukommt.

Solche Mischkristalle mit einer bestimmten Konstitution haben selbstverständlich nichts gemeinsam mit den Mischkristallen, welchen von Tammann[1]) auf Grund von ziemlich beweiskräftigen Erwägungen ebenfalls bestimmte Anordnungen zugeschrieben werden. In unserem Falle sind die Wachstumsvorgänge direkt ungünstig für das Zustandekommen von einer der bestimmten Konstitutionen. Ist hingegen ein Platzwechsel der Ionen im einmal zustande gekommenen Mischkristall möglich, so würde es zu einer Absonderung der Komponenten kommen (wenigstens bei hinreichend tiefen Temperaturen), bei welcher jedoch der sich abscheidende $Kt^{\cdot\cdot}An''$-Kristall mit einer $Kt^{\cdot}An'$-Schicht umgeben bleiben wird.

Da die aus zwei- (und mehr-) wertigen Ionen gebildeten Kristalle vom einfachen Typ AB im allgemeinen Ionen mit einer kleineren Ladung im Verhältnis zur Bindung an ihren eigenen Kristallen bedeutend stärker binden werden (soweit $\delta_{\text{adsorbens}}$ nicht zu sehr von $\delta_{\text{adsorptiv}}$ abweicht), so hat man hierin noch einen Grund für die Tatsache zu suchen, dass sich solche Salze aus Lösung nur in äusserst feinen Kristallen ausscheiden, die nur ausserordentlich langsam weiterwachsen. Diese Folgerung lässt sich ohne weiteres auch auf Kristalle ausdehnen, die nicht dem Typ AB angehören, die aber angenähert noch als solche gelten können (z. B. $CaCO_3$, $BaSO_4$).

Zum Schluss sei einschaltungsweise noch auf eine andere Seite des Einflusses der Ionendeformation auf die hier behandelten Vorgänge eingegangen.

Bei den im Vorigen gewählten Beispiel war die Deformierbarkeit der Kationen sehr klein im Vergleich zu derjenigen der Anionen, was

[1]) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, S. 317 bis 361. Leipzig 1921.

mit geringen Ausnahmen ganz allgemein zutrifft. Danach müssen die Abtrennungsarbeiten der Anionen an der Kristalloberfläche grösser sein als diejenigen der Kationen: bei der Abtrennung eines Anions muss man noch Arbeit gegen seinen eigenen Dipol leisten (es ist vollkommen ausreichend, hierbei nur die nächsten Gitternachbarn zu berücksichtigen); bei der Entfernung eines Kations fehlt nicht nur ein derartiger Mehraufwand an Arbeit fast vollkommen, sondern die durch seine Entfernung entblösten Anionen deformieren sich derartig, dass sie die Abtrennung erleichtern. Diese energetische Unsymmetrie im Verhalten von Anionen und Kationen muss einen bedeutenden Einfluss auf alle diejenigen Vorgänge ausüben, welche mit einer, wenn auch nur teilweisen Abtrennung der Ionen von der Kristalloberfläche verbunden sind[1]).

Soweit es sich um die hier betrachteten Adsorptionsvorgänge handelt, so werden fremde Anionen ebenfalls leichter angelagert und schwerer abzutrennen sein als Kationen mit einer gleichen Ladung. Am Galenitkristall z. B. werden die $Na^{\cdot}$-Ionen (der ersten Adsorptionsschicht) leichter abzutrennen (zu ersetzen) sein als die Br'-Ionen, da die Kationen $Na^{\cdot}$ über die durch die tieferen PbS-schichten deformierten Anionen S'' der äussersten PbS-Netzebene kommen; die Anionen Br' kommen hingegen über die fast gar nicht deformierten Kationen $Pb^{\cdot\cdot}$ zu stehen und werden ausserdem noch selbst deformiert, wenn auch etwas schwächer als die Anionen S''.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird die Übersättigung, bei welcher sich ein Ionenkristall aus Lösung über einen mit ihm isomorphen Ionenkristall ausscheidet, für den Fall zu berechnen versucht, dass beide Kristalle dem einfachen Typ AB angehören und sich nur durch die Ladungen der sie aufbauenden Ionen unterscheiden. (Der sich abscheidende Kristall besteht aus den Ionen mit kleinerer Ladung.)

Die zugrunde liegende Annahme besteht darin, dass auch hier, ähnlich wie beim Wachstum der reinen Kristalle, die fremden Ionen sich vorwiegend an solchen Stellen an der Oberfläche des als Unterlage dienenden Kristalls anlagern sollen, welchen die grössten Abtrennungsarbeiten zukommen. Daraus ergibt sich, dass sich die fremden Ionen ebenfalls so anlagern, dass die einmal gebildeten Netzebenen-

[1]) Vgl. insbesondere A. Reis, Z. Physik 44, 353. 1927.

keime (es genügt fürs erste, wenn allein die Flächen mit minimaler spezifischer Oberflächenenergie betrachtet werden) allein weiterwachsen, und dass man den einzelnen Adsorptionsschichten bestimmte Löslichkeiten zuschreiben kann. Die Löslichkeiten der einzelnen, einander folgenden Adsorptionsschichten sind aber im Gegensatz zum reinen Kristall verschieden, da die zugehörenden sich wiederholenden Abtrennungsarbeiten im allgemeinen verschieden sind.

Die Konzentration, bei welcher die Ausscheidung eintritt, ergibt sich auf diese Weise gleich der maximalen Löslichkeit, die eine Adsorptionsschicht haben kann. Eine Überschlagsrechnung ergibt so für den Fall Galenit, wässerige $NaBr$-Lösung eine Übersättigung von einigen (3) Prozent. Der Hauptanteil der Differenz der Abtrennungsarbeiten entfällt hierbei der Ionendeformation

Im Zusammenhang mit dem Einfluss der Deformation wird noch das System Kalkspat—$NaNO_3$-Lösung untersucht. Sollte nämlich nur der elektrostatische Anteil für die Berechnung der Übersättigung massgebend sein, so würde sich $NaNO_3$ ohne jede Übersättigung über einen Kalkspatkristall abscheiden, was jedoch nicht der Fall ist.

Die möglichen Abweichungen von dem so bestimmten Wert der Übersättigung können ausser auf rechnerischen Ungenauigkeiten nur noch auf ein nur angenähertes Zutreffen der Voraussetzung über das Wachstum der Netzebenen beruhen. Letzteres würde mit sich bringen, dass die genaue Bestimmung der maximalen Löslichkeit, welche eine Adsorptionsschicht haben kann, prinzipiell nur die obere Grenze der Übersättigung liefert.

Es wird weiter gezeigt, dass ein gleichmässiges Ausscheiden stets äusserst unwahrscheinlich ist, wenn die Ausscheidung mit einer Übersättigung verbunden ist. Die diskrete Ausscheidung liefert ihrerseits eine bequeme Methode zur Bestimmung der Wachstumsvorgänge an reinen Kristallen.

Schliesslich wird noch die Bildung von Mischkristallen zwischen zwei derartigen Kristallen behandelt. Es wird darauf hingewiesen, dass die Erklärung des Zustandekommens von solchen Mischkristallen auf Schwierigkeiten stösst. Damit wird auch die Tatsache in Zusammenhang gebracht, dass sich Kristalle vom Typ AB, welche aus doppelt (und mehrfach) geladenen Ionen bestehen, aus Lösungen nur als äusserst kleine Individuen ausscheiden.

Sofia, II. chemisches Institut der Universität.

Beitrag zur isomorphen Fortwachsung von Ionenkristallen aufeinander.

Von

I. N. Stranski und K. Kuleliew.

(Eingegangen am 5. 5. 29.)

Es werden die Übersättigungen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, bei welcher sich $NaNO_3$-Kristalle aus wässeriger Lösung über Kalkspat-, Siderit- und Rhodochrositkristallen ausscheiden. Desgleichen auch bei der Abscheidung von $NaBr \cdot 2\,H_2O$ über Galenitkristallen. Die Ergebnisse werden noch zur Bestimmung der Wachstumsvorgänge an denselben Kristallen verwertet.

Die Deutungsweise, welche von einem von uns[1]) für die Vorgänge der isomorphen Fortwachsung von Ionenkristallen aufeinander gegeben ist, wirft eine Reihe von Fragen auf, von welchen die Feststellung, inwieweit die Übersättigung, bei welcher die fragliche Ausscheidung stattfindet, reproduzierbar ist, d. h. inwieweit sie allein von beiden Kristallarten (Lösungsmittel und Temperatur) bestimmt ist, wohl die zunächst wichtigste ist. Dieser Frage ist der vorliegende 1. Beitrag gewidmet. Ausserdem werden die erhaltenen Ergebnisse ausgenutzt, um Schlüsse über das Kristallwachstum bei den untersuchten Kristallarten zu ziehen.

1. Über die Wachstumserscheinungen von verschiedenen Kristallen aufeinander ist ein ziemlich grosses Tatsachenmaterial vorhanden. Nähere Literaturangaben hierüber findet man bei M. Volmer und A. Weber[2]) und H. G. Grimm[3]). Soviel uns bekannt ist, sind jedoch quantitative Messungen der Übersättigungen, bei welchen das Ausscheiden der einen Kristallart über die Kristalle einer anderen stattfindet, allein von M. Volmer und A. Weber[4]) ausgeführt worden. Dieselben haben hauptsächlich die Übersättigung für Wasserlösungen von KBr, $NaNO_3$, $K_2Cr_2O_7$ in bezug auf einer Reihe praktisch unlöslicher Kristalle ausgeführt, indem sie fast stets von der gleichen

---

[1]) Siehe die vorhergehende Abhandlung. [2]) M. Volmer und A. Weber, Z. physikal. Chem. **119**, 277. 1926. [3]) H. G. Grimm, Handbuch der Physik, herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel, Bd. 24, S. 581. Berlin 1927. [4]) M. Volmer und A. Weber, loc. cit., S. 292. Vgl. auch die Dissertation von A. Weber (Manuskript), Berlin 1924, die uns in freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. Volmer zur Verfügung gestellt wurde, wofür wir ihm auch hier unseren Dank aussprechen.

Sättigungstemperatur ausgehen. Die interessanten Ergebnisse, zu welchen VOLMER und WEBER gelangen, lassen sich dahin zusammenfassen, dass, je mehr der Kristall, welcher als Unterlage dient, und der sich abscheidende Kristall unter sich übereinstimmen, desto kleiner die Abscheidungsübersättigung ist.

Leider konnten wir nicht die Angaben, die sich in dieser Abhandlung vorfinden, zur von uns gestellten Frage ausnutzen, da, mit Ausnahme des einen Beispiels, keine der einfachen Bedingungen genügt: gleicher chemischer und kristallographischer Typ und gleiche Gitterabstände der beiden Kristallarten. Deshalb wurden wir auch veranlasst, eine Reihe von Untersuchungen zu unternehmen, die noch nicht abgeschlossen sind. Aber auch die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse genügen, um ziemlich sichere Schlüsse ziehen zu können.

Nach den von EWALD[1]) zusammengestellten Tabellen sind die möglichen Kombinationen von zwei Ionenkristallen von gleichem Typ AB, welche sehr nahe Gitterabstände (1%), aber Ionen von verschiedener Ladung haben, auf die Fälle beschränkt, bei welchen die Kristalle dem $NaCl$-Typ angehören; hierzu gehören nämlich: $NiO.LiF$, $PbS.NaBr$, $SrO.LiCl$, $BaO.LiBr$, $CaS.NaCl$, $SrS.NaBr$, $BaS.KF$, $CaSe.NaBr$ und $SrS.KCl$. Der grössere Teil von diesen Kombinationen kommt, wegen Unbeständigkeit des Kristalls mit den doppelt geladenen Ionen in Gegenwart von Wasser, für uns nicht in Betracht. Es verbleiben nur die beiden Kombinationen $NiO.LiF$ und $PbS.NaBr$. Die erste von diesen Kombinationen konnten wir nicht untersuchen, da wir keine passenden Kristalle von NiO zur Verfügung hatten. Aber auch die Kombination $PbS.NaBr$ ist nicht günstig, da unterhalb 50·7° C $NaBr$ mit zwei Molekeln Wasser kristallisiert, und man kann wegen dem ausserordentlich kleinen Temperaturkoeffizienten seiner Löslichkeit in Wasser für die höheren Temperaturen als diese die VOLMER-WEBERsche Methode hier nicht anwenden. Wir haben eine Möglichkeit vor Augen, aber bis jetzt sind wir zu ihrer Realisierung noch nicht geschritten.

Als die günstigste Kombination für unseren Zweck hat sich jedoch $CaCO_3.NaNO_3$ erwiesen. Allerdings gehören die Kristalle des $NaNO_3$ und des Kalkspats nicht zum einfachen Typ AB, aber die dadurch zu erwartenden Abweichungen werden für unseren Fall augenschein-

[1]) P. P. EWALD, Handbuch der Physik, herausgegeben von H. GEIGER und K. SCHEEL, Bd. 24, S. 334. Berlin 1927.

lich ganz geringfügig sein, da das NO_3'- bzw. CO_3''-Ion an der Kristalloberfläche nur als ein Ganzes angelagert oder abgelöst wird. Ausserdem konnten wir hier, indem wir den Kalkspatkristall durch Siderit- und Rhodochrositkristalle ersetzten, den interessanten Fall verwirklichen, in welchem zwei verschiedene Kristalle bei einer praktisch gleichen Übersättigung die Ausscheidung von $NaNO_3$-Kristallen hervorrufen.

2. Unsere Versuchsapparatur war im wesentlichen der von Volmer und Weber angegebenen nachgebildet. Der Hauptunterschied bestand darin, dass wir sehr gut als Filter ein Schottsches Filter aus Jenaerglas verwenden, welches uns erlaubte, schnell zu arbeiten und trotzdem keine Kristallkeime durchliess. Auf diese Weise konnten wir, anstatt die Lösung aus dem Sättigungskolben hinüberzublasen, wie es Volmer und Weber machen, einfach die Lösung hinübersaugen, indem wir durchschnittlich einen Unterdruck von 3 cm anwendeten[1]). Die Genauigkeit bei allen Temperaturbestimmungen war durchweg grösser als $\pm$ 0·2°. Nur bei der Bestimmung der Ausscheidungstemperaturen von $NaNO_3$ über die Siderit- und Rhodochrositkristalle war sie etwas kleiner, nämlich $\pm$ 0·4° C.

Die Konzentrationen der Lösungen bestimmten wir stets einerseits durch die Sättigungstemperatur (Volmer und Weber) und andererseits gewichtsanalytisch[2]). Bei Unstimmigkeiten zwischen beiden Werten wurden selbstverständlich stets die auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen bevorzugt.

Bei den Versuchen mit $NaNO_3$ konnten wir dadurch viel Zeit ersparen, indem wir mit derselben Lösung nacheinander die Versuche mit Rhodochrosit, Siderit und Kalkspat ausführten. Dies konnten wir ohne weiteres machen, da stets die Ausscheidung über den Kalkspat diejenige über den Siderit und letztere fast immer diejenige über den Rhodochrosit voranging.

Der Versuch selbst wurde folgendermassen ausgeführt: Im Kristallisierkolben, welcher die filtrierte $NaNO_3$-Lösung enthielt, wurde ein Kriställchen von Rhodochrosit hineingetan und der Versuch wie bei Volmer und Weber weiter ausgeführt. Dann wurde ein Sideritkriställchen hinzugefügt und der Versuch wiederholt. Dasselbe wurde schliesslich noch mit einem Kalkspatkriställchen ausgeführt. Es sei

[1]) Wegen weiterer Angaben sei auf I. N. Stranski und K. Kuleliew, Jahrb. d. Univ. Sofia **25**, physikal.-math. Fak. **2**, 137. 1928/29, verwiesen. [2]) Die Messungen sind grösstenteils von Kuleliew ausgeführt worden.

noch bemerkt, dass der Luftraum im Kristallisierkolben, welcher stets klein im Verhältnis zum Flüssigkeitsraum eingehalten wurde, mit der Umgebung nur durch eine Glaskapillare verbunden war. Gewöhnlich wiederholten wir bei allen einzelnen Bestimmungen die Ausscheidungsversuche, indem wir die ausgeschiedenen Kriställchen wieder auflösten.

3. $NaNO_3$ zeigt zweifellos einen sehr grossen Hang, sich über Kalkspatkristalle auszuscheiden. Dasselbe gilt in schwächerem Grade für Siderit- und Rhodochrositkristalle. Für eine Lösung mit gegebener Konzentration beginnt die Ausscheidung in einem engen Temperaturintervall, und zwar zuerst über die Kristallspitzen, dann über die Kanten und manchmal auch über die Flächenmitten[1]). Die Kriställchen müssen aber frisch abgebrochen sein[2]). Es ist auch sehr interessant, dass die Ausscheidung dort, wo es sichtbare Stufen gibt, gelegentlich sogar vor der Ausscheidung an den Kristallecken geschieht. Letzteres steht sicherlich im Zusammenhang damit, dass die geometrisch vollkommen ausgebildeten Ecken und Kanten zurückbleiben, und ist sehr gut zu verstehen von den Gesichtspunkten, welche von einem von uns[3]) für die Deutung der Kristallwachstumsvorgänge erbracht worden sind. Alle diese Angaben wurden besonders gut am Kalkspatkristall beobachtet. Die über Kalkspat-, Siderit- und Rhodochrositkristalle ausgeschiedenen $NaNO_3$-Kristalle waren durchwegs orientiert[4]). Eine gewisse Abweichung besteht jedoch darin, dass

[1]) M. Volmer und A. Weber (loc. cit., S. 294) erwähnen auch ausdrücklich ein leichteres Ausscheiden über die Kanten als über die Mitten. Die Angabe von einer bestimmten kristallographischen Fläche, über welche die Ausscheidung geschehen soll, scheint uns jedoch wenig geeignet zu sein. Ausserdem sind die ausgerechneten Übersättigungen, welche in den Tabellen auf S. 293 und 294 angegeben sind, fehlerhaft und überhaupt zu hoch im Vergleich zu den von uns bestimmten.
[2]) Die Kalkspatkristalle erhalten ihre Frische für verhältnismässig lange Zeit. Die Abweichungen, welche hingegen ältere Rhodochrosit- und Sideritkristalle zeigen, offenbart sich in einer Vergrösserung der Abscheidungskonzentration. Ihre Ursache besteht sicherlich in einer Veränderung der Zusammensetzung an der Kristalloberfläche. [3]) Siehe I. N. Stranski, Z. physikal. Chem. **136**, 259. 1928.
[4]) P. P. Ewald (Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 161. Berlin 1923) erwähnt, dass $NaNO_3$ sich über Siderit und Rhodochrosit nicht orientiert ausscheidet. Bei unseren Versuchen ergab sich jedoch zweifellos eine Orientierung. Die Unstimmigkeit wird wohl ihren Grund in der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen haben. Die bei Ewald berücksichtigten Versuche sind wahrscheinlich nach der von Rinne angegebenen Methode ausgeführt, und die sich abscheidenden $NaNO_3$-Kristalle werden wohl in ihrem geringsten Teil an der Siderit- bzw. Rhodochrositkristalloberfläche entstanden sein.

manchmal die $NaNO_3$-Kristalle als um 180° gedreht um eine senkrechte Achse zur gemeinsamen Rhomboederfläche erscheinen. Diese Abweichungen erscheinen hauptsächlich über Siderit und Rhodochrosit und nur ganz vereinzelt beim Kalkspatkristall. Wahrscheinlich steht dies im Zusammenhang mit der grösseren Übersättigung beim Ausscheiden über die ersten zwei Kristalle. Im Zusammenhang mit der grösseren Übersättigung bei der Ausscheidung über die Siderit- und Rhodochrositkristalle steht sicherlich auch die Erscheinung, dass über letztere sich nur sehr wenig $NaNO_3$-Kristalle bilden, wogegen zahlreiche über den Kalkspatkristall. Denn je grösser die Übersättigung bei der $NaNO_3$-Kristallbildung ist, desto schneller wächst das gebildete Kriställchen und in einer desto weiteren Umgebung wird die Konzentration heruntergedrückt werden.

Tabelle 1 enthält einen Auszug der Ergebnisse von den Versuchen mit $NaNO_3$[1]). Die Ergebnisse für Rhodochrosit decken sich praktisch mit denen für Siderit.

Tabelle 1.

Als Unterlage dienender Kristall	Sättigungstemperatur in Grad	Konzentration	Ausscheidungstemperatur in Grad	Konzentration	$\ln \frac{C}{C_\infty}$
$CaCO_3$	49·7	53·25	45·5	52·30	0·0180
	58·2	55·10	55·2	54·46	0·0119
	60·5	55·63	57·5	55·00	0·0114
	84·2	56·43	62·1	55·94	0·0091
	72·0	58·00	70·0	57·60	0·0069
	78·0	59·32	77·0	59·00	0·0054
$FeCO_3$	49·7	53·25	36·7	50·50	0·0530
	60·5	55·63	50·4	53·58	0·0376
	65·4	56·75	58·0	55·10	0·0295
	67·8	57·21	60·6	55·70	0·0267
	72·0	58·00	65·0	56·60	0·0244
	78·0	59·32	72·5	58·10	0·0208

Ausser mit $NaNO_3$ wurden noch Versuche mit Alkalihaloidlösungen und Galenitkristallen ausgeführt. Von diesen sind in Tabelle 2 auszugsweise nur die für $NaBr \,.\, 2\,H_2O$ gegeben.

In den Spalten I entsprechen die Sättigungskonzentrationen dem Gleichgewicht $NaBr \,.\, 2\,H_2O$—Wasser, umgerechnet für $NaBr$. In den Spalten II entsprechen die Sättigungskonzentrationen dem Gleich-

[1]) Die Ausrechnungen der Konzentrationen sind nach den Angaben in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Berlin 1923, ausgeführt.

gewicht *NaBr*—Wasser, extrapoliert für die zugehörenden tieferen Temperaturen nach den Angaben für die höheren Temperaturen als 50·7° C.

Tabelle 2.

Sättigungs-temperatur in Grad	Kon-zentration	Aus-scheidungs-temperatur in Grad	Konzentration		$\ln \frac{C}{C_\infty}$	
			I	II	I	II
57	54·15	30·9	49·60	53·40	0·386	0·014
74·5	54·65	33·5	50·21	53·48	0·385	0·022

Aus diesen Angaben kann man jedenfalls schliessen, dass unterhalb 50·7° C $NaBr \,.\, 2\,H_2O$ auch primär ausgeschieden wird. Dies folgt nämlich aus dem ganz unwahrscheinlichen Temperaturgang, welchen man für die Übersättigungen erhält, wenn man sie nach dem Gleichgewicht *NaBr*—Wasser ausrechnet. Jedenfalls ist die Ausscheidung von $NaBr \,.\, 2\,H_2O$ über Galenit unterhalb 50·7° C äusserst charakteristisch: ganz gleichzeitig erscheinen an sämtlichen Ecken des Galenitkriställchens $NaBr \,.\, 2\,H_2O$-Kristallkeime, welche fächerartig oder nadelförmig wachsen und in äusserst kurzer Zeit die Lösung radial durchschneiden.

4. Auf Grund der im vorigen mitgeteilten Ergebnisse lässt sich, natürlich nur im Rahmen der Versuchsgenauigkeit, schliessen, dass für eine bestimmte Temperatur die Übersättigung, bei welcher die Ausscheidung über einen andersartigen Kristall eintritt, den Charakter einer Konstante trägt, die eben vom sich ausscheidenden, vom als Unterlage dienenden Kristall und vom Lösungsmittel bestimmt wird.

Sollte die auf eine solche Weise direkt bestimmte Übersättigung kleiner als die auf Grund der von einem von uns gemachten Annahme entsprechen (die übersättigte Konzentration sollte danach gleich der maximalen Löslichkeit sein, welche eine Adsorptionsschicht haben kann), d. h., wenn die berechnete Grösse nur eine obere Grenze darstellt, so sollte die tatsächlich gemessene Übersättigung noch eine Funktion der an der Kristalloberfläche jeweils vorhandenen Lagen sein. Die erhaltenen Ergebnisse sagen dann aus, dass an der Kristalloberfläche stets gewisse Lagen auftreten[1]). Aus den Konzentrations-

[1]) Es wäre sehr interessant, mit genau bestimmten Lagen an der Kristalloberfläche arbeiten zu können. Es liegt sehr nahe auszuprobieren, wie sich z. B. ein Kalkspatkristallrhomboeder mit lackierten Ecken bzw. lackierten Ecken und

bestimmungen bei der Ausscheidung von $NaNO_3$ über Kalkspat, Siderit und Rhodochrosit ergibt sich auch direkt der Schluss, den VOLMER und WEBER gezogen hatten, dass die Ausscheidungsübersättigung um so kleiner ist, je näher sich die Strukturen der beiden Kristalle stehen. Wir können sogar noch einen Schritt weiter gehen: aus dem Beispiel des über Kalkspat, Siderit und Rhodochrosit sich abscheidenden $NaNO_3$ ergibt sich, dass die Übersättigung dieselbe sein wird, für solche als Unterlage dienende Kristalle, die dem gleichen kristallographischen und chemischen Typ angehören und übereinstimmende Gitterabstände und Ioneneigenschaften besitzen. Der Fall mit Siderit und Rhodochrosit entspricht weitgehend diesen Bedingungen[1]).

Damit stimmt das Resultat überein, dass $NaNO_3$ sich bei allen Versuchstemperaturen bei einer praktisch gleichen Übersättigung über Siderit und Rhodochrosit ausscheidet. Eine, wenn auch sehr kleine Übersättigungsdifferenz, lässt sich nur dadurch feststellen, dass man im Kristallisierkolben gleichzeitig beide Kristallarten beobachtet. Dadurch liess sich feststellen, dass die Übersättigung für Siderit ein wenig kleiner ist.

Aus den Angaben der Tabelle 1 ist deutlich die Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsübersättigungen zu ersehen. Die Übersättigung fällt aber schneller ab, als es der einfachen Beziehung $\ln \frac{C}{C_\infty} = \frac{\text{const}}{T}$ entspricht. Zu dieser Beziehung gelangt man auf Grund der Annahme, dass die Ausscheidungsübersättigung der maximalen Löslichkeit entspricht, welche eine derartige Adsorptionsschicht haben kann, und mit Hilfe einer Überschlagsrechnung[2]). Dabei wurden aber die Abtrennungsarbeiten der Ionen von der Kristalloberfläche als temperaturunabhängig eingesetzt, da zur Zeit eine andere Möglichkeit

Kanten verhält, d. h. die Übersättigung zu messen beim Ausscheiden an den Kanten, bzw. über den Flächenmitten. Derartige Versuche haben wir begonnen, aber es ist von vornherein sehr zweifelhaft, ob wir überhaupt irgendwelche Ergebnisse erzielen können, da wir hier bestimmt auf die auf S. 470 erwähnten Schwierigkeiten stossen werden. Es sei noch bemerkt, dass die verhältnismässig nur seltenen Ausscheidungen an den Flächenmitten stets mit Unregelmässigkeiten derselben an diesen Stellen verbunden sind.

[1]) Wegen den Gitterkonstanten vgl. P. P. EWALD, Handbuch der Physik, herausgegeben von H. GEIGER und K. SCHEEL, Bd. 24, S. 348. Berlin 1927. Die Ionendeformierbarkeiten von $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ sind auch sehr klein im Verhältnis zum gemeinsamen CO_3''-Ion und ausserdem ziemlich gleich: $a_{CO_3''} = 4{\cdot}85 \cdot 10^{-24}$, $a_{Fe^{\cdot\cdot}} = 0{\cdot}48 \cdot 10^{-24}$, $a_{Mn^{\cdot\cdot}} = 0{\cdot}54 \cdot 10^{-24}\,\text{cm}^3$, nach K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik 23, 20. 1924.

[2]) Vgl. die vorangehende Abhandlung.

nicht vorhanden ist. Wahrscheinlich ist aber dies nicht die einzige Ursache dieser Abweichung, denn es wurde unter anderem noch ausdrücklich gesagt, dass die besagte Annahme, streng genommen, nur die Ausrechnung der oberen Grenze derselben gestattet.

Es bleibt noch zu sehen, welche Schlussfolgerungen man aus den erhaltenen Versuchsergebnissen über das Wachstum der Kristalle vom Kalkspattypus ziehen kann. Aus der Tatsache, dass die $NaNO_3$-Kriställchen hauptsächlich an den Ecken eines Kalkspatrhomboeders erscheinen, seltener an den Kanten und fast überhaupt nicht über den Flächenmitten, folgt direkt, dass das Wachstum auch bei diesen Kristallen ähnlich demjenigen verläuft, das aus theoretischen Gründen den Kristallen vom $NaCl$-Typ zukommt. Es wird auch hier die Wahrscheinlichkeit zur Bildung einer neuen Netzebene an der Ecke eines ausgebildeten Rhomboeders von $NaNO_3$ (Kalkspat, Siderit und Rhodochrosit) ausserordentlich viel grösser sein, als diejenige zur Bildung einer Netzebene an den Rhomboederkanten, und wiederum noch viel grösser als diejenige für die Stellen der Flächenmitten. Dabei sollte man nicht ausser acht lassen, dass die Zahl der sich tatsächlich bildenden Keime noch bei weitem nicht das Verhältnis dieser Wahrscheinlichkeiten liefert, da die Anzahl der vorhandenen Plätze, an welchen eine neue Netzebene an einer Ecke beginnen kann, ausserordentlich klein im Verhältnis zu den Plätzen ist, bei welchen sich die Netzebenen an einer Kante bilden können. Letztere sind ihrerseits ausserordentlich klein im Verhältnis zu den Plätzen, bei welchen die Netzebene über die Flächenmitten beginnen können. Trotz dieser grossen Verschiedenheit ergibt sich, dass als Stellen zur Bildung von neuen Netzebenen fast nur die Ecken in Betracht kommen und eventuell noch die Kanten, kaum aber die Flächenmitten selbst, da in allen Fällen, in welchen eine derartige Bildung beobachtet wurde, stets Unregelmässigkeiten (Stufen, Risse) an dieser Stelle der Oberfläche festgestellt wurden. Dieses Ergebnis, nach welchem das Wachstum der Kristalle vom Kalkspattypus ganz ähnlich dem Wachstum der Kristalle vom $NaCl$-Typ verläuft, erscheint ganz plausibel, da ja das Gitter des Kalkspatkristalls aus dem Gitter des $NaCl$-Kristalls nur durch eine für diese Vorgänge prinzipiell unwesentliche Verzerrung erhalten werden kann, wobei der Würfel in ein Rhomboeder übergeht. Hierbei ist auch die Tatsache, dass die Anionen Atomkomplexe sind, wie schon erwähnt, für die Vorgänge des Wachstums und Auflösens nur unwesentlich.

Zusammenfassung.

Es wurden Versuche angestellt um festzustellen, inwieweit die Übersättigung, bei welcher sich ein Ionenkristall aus Lösung über einen mit ihm isomorphen Ionenkristall ausscheidet, für den Fall, dass sich beide Kristalle nur durch die Ladungen der sie aufbauenden Ionen unterscheiden, allein von beiden Kristallen, Umgebung (Lösungsmittel) und Temperatur bestimmt wird.

Als besonders geeignet für diesen Zweck wurde das System Kalkspat, wässerige $NaNO_3$-Lösung befunden. Der Kalkspatkristall wurde noch durch Siderit- und Rhodochrositkristalle ersetzt. Es wurden auch Versuche mit Galenit, wässerige $NaBr$-Lösung angestellt.

Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, dass besagte Ausscheidungen sich im Rahmen der erreichten Genauigkeit gut reproduzieren lassen. Die Übersättigungen scheinen demnach durch System und Temperatur eindeutig bestimmt zu sein.

Die Übersättigungen für Rhodochrosit sind durchweg, wenn auch nur wenig, grösser als die für Siderit (praktisch fallen sie zusammen).

Nach der Methode von Volmer und Weber konnte keine Ausscheidung von $NaBr$ über Galenit erhalten werden, da die Übersättigungen über 50·7° C dafür noch zu klein sind (unterhalb dieser Temperatur scheidet sich $NaBr \cdot 2\,H_2O$ aus). Aus den erhaltenen Daten konnte aber geschlossen werden, dass unterhalb 50·7° C $NaBr \cdot 2\,H_2O$ auch primär ausgeschieden wird.

$NaNO_3$ wird sowohl über Kalkspat wie auch über Siderit und Rhodochrosit orientiert ausgeschieden (eine gewisse Abweichung besteht darin, dass gelegentlich die $NaNO_3$-Kristalle als um 180° gedreht um eine senkrechte Achse zur gemeinsamen Rhomboederfläche erscheinen), und zwar stets zuerst an den Ecken und dann an den Kanten des Rhomboeders. Eine Ausscheidung in der Flächenmitte ist stets mit vorhandenen Unebenheiten verbunden (Stufen, Risse).

Aus der Art der Ausscheidung von $NaNO_3$ über Kalkspat (Siderit, Rhodochrosit) muss man schliessen, dass das Wachstum (und Auflösen) der zu diesem Typ gehörenden Ionenkristalle ganz analog wie beim $NaCl$-Kristall verläuft.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Sofia, II. chem. Institut der Universität.

Bücherschau.

The Pyrolysis of Carbon Compounds, von CHARLES DEWITT HURD. Monographie der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft, herausgegeben von der Chemical Catalogue Comp. Inc., New York 1929. Preis geb. $ 12.50.

Der Verfasser hat sich der mühevollen Aufgabe unterzogen, die Wandlungen der organischen Stoffe, die unter dem Einfluss der Wärme vor sich gehen, an der Hand der in der Literatur zerstreuten Angaben zusammenzustellen. Diese Aufgabe hat er mit grosser Sorgfalt und tiefem Verständnis durchgeführt. Das Buch füllt eine Lücke in dem chemischen Wissensgebiet aus und sein Erscheinen wird auch von der Technik begrüsst werden angesichts des zunehmenden Interesses für das thermische Verhalten von Naturprodukten, wie Kohle, Mineralöle, Kautschuk usw.

Besonders wertvoll sind sowohl das ausführliche Autoren- und Sachregister, als auch die zahlreichen Literaturangaben, die den Fachleuten ein tieferes Eindringen in die Materie erleichtern. *S. Ruhemann.*

The industrial developement of the Searles lake brines, by JOHN E. TEEPLE, Ph. D. The Chemical Catalog Company, New York 1929.

In der Reihe der wissenschaftlichen und technologischen Monographien, welche die Amerikanische Chemische Gesellschaft herausgibt, berichtet dieser Band über die Entwicklung der industriellen Gewinnung von Salzen aus den Salzsolen des Searlessees. Der Searlessee liegt in Kalifornien nordöstlich von Los Angeles als Rest einer ehemaligen grösseren Salzseengruppe. Inmitten starker Salzkrusten befindet sich der See, der eine gesättigte Mutterlauge der verschiedensten Salze ist. Fünf wohldefinierte Salze sind hauptsächlich neben Boraten, Phosphaten und anderen festzustellen: Natriumchlorid, Throna ($Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2\, H_2O$), Hanksit ($9\, Na_2SO_4 . 2\, NaCO_3KCl$), Borax ($Na_2B_4O_7 . 10\, H_2O$), Glaserit ($3\, K_2SO_4 . Na_2SO_4$). Daneben befinden sich in den Salzkrusten Carbonate von Calcium, Magnesium und Calciumsulfat. Die Salzlaugen, die etwa 35 Gewichtsproz. Salze enthalten, sind seit 1873 Gegenstand industrieller Ausbeutung. Es werden Kaliumchlorid, Kaliumcarbonate, Borate, Borsäure und Phosphate durch fraktionierte Kristallisation und Umsetzung gewonnen. Die tägliche Erzeugung ist auf 250 t Kaliumchlorid und 125 t Borax angelangt.

Die VAN 'T HOFFschen Arbeiten bilden die theoretischen Grundlagen für die Gewinnung. Auf diesen Arbeiten fussend sind die zahlreichen Diagramme für die Löslichkeiten und gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Salze ausgearbeitet. Es sind die Diagramme für 16 Systeme mit 2 Komponenten, 38 mit 3, 25 mit 4, 6 mit 5 und eine mit 6 untersucht. Eine Komponente ist jedesmal Wasser. Einige Systeme sind allerdings nur für eine einzige Temperatur, einige für vier oder fünf Temperaturen ausgearbeitet, soweit es für die Praxis und die Bestimmung der Kristallisationsendpunkte notwendig ist. Die Diagramme dürften für die Salzchemiker von Interesse sein. Im übrigen schildert der Autor die Schwierigkeiten und mühevollen Arbeiten, die gemacht werden mussten, um zu der heutigen Produktion zu gelangen. *v. Deines.*

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.